

# 博士論文

壁により安定化された冷炎と  
壁面との干渉効果に関する研究

李 敏赫

# 目次

目次	i
図目次	iv
表目次	x
第 1 章 研究背景	1
1.1 燃焼の位置付け	2
1.1.1 エネルギーの供給と消費状況	2
1.1.2 エネルギー変換過程としての燃焼	3
1.2 燃料の着火特性	3
1.2.1 内燃機関における燃焼	3
1.2.2 着火遅れ	4
1.2.3 負の温度係数	5
1.3 燃料の酸化過程	6
1.3.1 低温酸化反応	7
1.3.2 冷炎	9
1.4 冷炎の安定化	9
1.4.1 マイクロフローリアクタにおける熱炎と冷炎の分離	9
1.4.2 微重力における燃焼の形成	11
1.4.3 オゾンによる低温酸化反応の促進	12
1.4.4 低温酸化反応の未確立	13
1.5 火炎と壁面の干渉効果	14
1.5.1 熱炎における干渉効果	15
1.5.2 冷炎における干渉効果	16
1.6 研究目的	16
第 2 章 冷炎形成条件の検討	19
2.1 DME の酸化反応モデル	20
2.1.1 DME の詳細低温酸化反応	20
2.1.2 低温における反応性	21
2.2 一次元数値解析	22

2.2.1	支配方程式と境界条件	22
2.2.2	S-curve のコンセプト	23
2.2.3	冷炎ブランチのストレッチ	26
2.2.4	冷炎可燃領域の拡大	29
2.3	二次元軸対称数値解析	31
2.3.1	解析手法	31
2.3.2	冷炎の空間的分布	32
2.3.3	モデル間の相違	34
2.3.4	窒素 2 次流れの影響	36
2.4	本章のまとめ	39
第 3 章	冷炎安定化のための実験系の構築と検証	41
3.1	実験系の構成	42
3.1.1	ノズルバーナの設計	42
3.1.2	加熱壁面の設計	43
3.1.3	ガスの導入	46
3.2	ノズル出口における流速測定	47
3.2.1	LDV 測定システム	47
3.2.2	流速測定結果	48
3.3	噴流形状の観察	49
3.3.1	HCHO 流れによる噴流の可視化	49
3.3.2	上面観察結果	50
3.3.3	正面観察結果	51
3.4	LIF による冷炎中の HCHO 濃度分布観察	51
3.4.1	LIF の原理	51
3.4.2	HCHO-PLIF 測定システム	52
3.4.3	LIF 信号強度の測定	54
3.4.4	酸素分子による蛍光の消光	56
3.5	温度分布測定システム	58
3.6	ガスクロマトグラフィ分析システム	60
3.7	本章のまとめ	63
第 4 章	壁面安定化冷炎の形成とその特性	64
4.1	冷炎の形成	65

4.2	HCHO 濃度分布 . . . . .	65
4.2.1	HCHO-PLIF 測定結果の画像処理 . . . . .	65
4.2.2	HCHO 空間分布の特徴 . . . . .	66
4.2.3	当量比と流速の影響 . . . . .	68
4.3	CO 濃度分布 . . . . .	72
4.4	火炎温度分布 . . . . .	73
4.5	低温酸化反応モデルの評価 . . . . .	74
4.5.1	火炎温度 . . . . .	75
4.5.2	HCHO の生成率 . . . . .	76
4.5.3	CO の生成率 . . . . .	77
4.5.4	モデルの検証 . . . . .	78
4.6	本章のまとめ . . . . .	81
第 5 章	冷炎における壁面の干渉効果 . . . . .	82
5.1	壁面材質の変更 . . . . .	83
5.2	HCHO 分布への影響 . . . . .	83
5.3	CO 分布への影響 . . . . .	86
5.4	火炎温度への影響 . . . . .	86
5.5	ラジカル再結合モデル . . . . .	88
5.6	本章のまとめ . . . . .	90
第 6 章	結論 . . . . .	91
参考文献	. . . . .	93



# 目次

1.1	Changes of the world energy consumption [1]. . . . .	2
1.2	Equivalence ratio and temperature diagram of the engine [5]. . . . .	4
1.3	Low and high temperature heat release process in the HCCI engine [6, 7]. . . . .	5
1.4	Ignition profile of the DME/Oxygen mixture under the atmospheric isobaric condition calculated with AramcoMech 2.0. . . . .	6
1.5	Ignition delay time of the DME/Oxygen mixture with an equivalence ratio of 0.5 as a function of the reversed temperature. . . . .	6
1.6	General high/intermediate/low temperature oxidation pathway of n-alkane fuels [7, 11, 12, 13]. . . . .	7
1.7	Rough comparison of the oxidation and pyrolysis order between the high-temperature and low-temperature range. . . . .	8
1.8	Schematic of the micro flow reactor [24]. . . . .	10
1.9	CH-filtered images of the (a) normal flame, (b) FREI, and (c) weak flames [24].	10
1.10	Experimentally captured cool flame image and numerical results of major species distribution and heat release rate (HRR) [25]. . . . .	10
1.11	Schematic of the Multi-user Droplet Combustion Apparatus (MDCA) for flame extinguishing experiments [33]. . . . .	11
1.12	Image of the cool flame under the micro-gravity condition and intensity plot along the dashed line [32]. . . . .	11
1.13	Schematic of the counterflow burner to stabilize the ozone-assisted self-sustaining cool diffusion flame [34]. . . . .	12
1.14	Direct photos of the n-heptane (a) cool and (b) hot flame assisted with ozone. The fuel loading and strain rate are 0.07 and 100 s <sup>-1</sup> , respectively [34]. . . . .	12
1.15	Ignition delay time calculation of DME/Oxygen mixture with and without ozone addition. . . . .	13
1.16	Comparison of the DME/Oxygen ignition delay time calculated with 4 recently-proposed models; AramcoMech 1.3 [9, 53], AramcoMech 2.0 [9, 10], Zhao <i>et al.</i> model [52], and its updated Kurimoto <i>et al.</i> model [51]. Dashed lines correspond to the 1st stage ignition delay time. . . . .	14

1.17	Experimental and Numerical results of the extinction strain rate of heavy <i>n</i> -alkane cool diffusion flames [43]. . . . .	15
1.18	HCHO, DME, and CO concentration of the weak flame formed on the different wall surface wall material [58, 59]. The experimental results are compared to the 2-D numerical results with and without the newly suggested heterogeneous reactions. . . . .	17
1.19	Cool flame stabilization by impingement of the premixed fuel/oxidizer onto the heated wall. . . . .	18
2.1	Oxidation pathways of DME mainly focused on the low-temperature chemistry.	20
2.2	Reaction rate of R, RO <sub>2</sub> , and QOOH radicals decomposition versus temperature for 4 different reaction models. . . . .	23
2.3	Premixed DME/Oxygen cool flame calculation results of the (a) temperature, (b) DME mole fraction, and (c) HCHO mole fraction profiles. . . . .	24
2.4	Calculation strategy in the arc-length continuation method. . . . .	24
2.5	<i>S</i> -curve concept of flames. HFE, HTI, CFE, and LTI indicates the hot flame extinction, high temperature ignition, cool flame extinction, and low temperature ignition, respectively. . . . .	25
2.6	Bifurcated or stretched cool flame branch in the <i>S</i> -curves. The right graph shows magnified results for 4 different reaction models. . . . .	26
2.7	Effects of the (left) wall temperature and (right) equivalence ratio on the shape of <i>S</i> -curves. . . . .	27
2.8	Separation of the <i>S</i> -curve occurred with the low equivalence ratio condition. The right graph is the magnified cool flame branch with the equivalence ratio of 0.2-0.5. . . . .	28
2.9	(a) Temperature, and (b) DME and HCHO mole fraction profiles of two distinct cool flames affected by the nozzle outlet velocity. . . . .	28
2.10	Stretched cool flame branch with identified HTI, CFE, and van't Hoff points. . . . .	29
2.11	Modification of the <i>S</i> -curve by considering radiative heat loss effects. . . . .	30
2.12	Maximum flame temperature and HCHO/OH mole fractions for (a) hot and (b) cool flames as a function of the equivalence ratio. . . . .	31
2.13	Design of the two dimensional calculation domain with the mesh. . . . .	32
2.14	Two dimensional distribution of the temperature and HCHO mole fraction calculated with Kurimoto <i>et al.</i> model. . . . .	33

2.15	Comparison of the (a) flame temperature and (b) DME/HCHO mole fraction between one- and two-dimensional numerical calculation. . . . .	33
2.16	Comparison of the (a) flame temperature and (b) HCHO concentration calculated with 4 different reaction models at $\phi=0.2$ and $v_o=50$ cm/s. . . . .	34
2.17	Comparison of the HCHO concentration on the center axis. . . . .	35
2.18	Comparison of the HCHO concentration in the radial direction at 1 and 3 mm away from the wall. . . . .	35
2.19	Design of the two dimensional calculation domain including an inlet for the co-flow. Note that the nozzle contraction part is not shown. . . . .	36
2.20	Axial and radial velocity profiles compared between flow fields with and without the co-flow. . . . .	37
2.21	Comparison of the axial velocity profile at the (a) nozzle exit and (b) center axis. . . . .	38
2.22	Comparison of the (a) N <sub>2</sub> mole fraction and (b) equivalence ratio 0-3 mm away from the wall. . . . .	38
2.23	Comparison of the (a) HCHO concentration and (b) temperature distribution 0-3 mm away from the wall. . . . .	38
3.1	Outline of the contraction nozzle. . . . .	42
3.2	Cross section of the designed nozzle burner consisting of 5 parts. . . . .	44
3.3	Photograph of the assembled nozzle burner with the gas introducing parts. . . . .	44
3.4	Photograph of the heating plate before completely assembled with (a) two spirally-wired heaters and (b) a separable brass disk plate. . . . .	45
3.5	Photograph of the completely assemble nozzle burner and the heating plate. . . . .	46
3.6	Temperature difference between the measured results with a thermocouple at 1 mm away from the wall and with thermography. . . . .	47
3.7	Schematic of the LDV system to measure velocity profiles at the nozzle outlet. Seed particles simultaneously stirred and heated were blown by the flow rate-controlled nitrogen gas, and then introduced to the nozzle. . . . .	48
3.8	Example of the measured axial velocity histogram under condition 2. . . . .	49
3.9	Axial velocity profile measurement results. The left and right are corresponding to the condition 1 and 2 in table 3.2, respectively. . . . .	49
3.10	Schematics of the flow visualization system for capturing flow cross-sections from the top (left) and front (right) directions. . . . .	50

3.11	Captured image at (a) 5 mm and (b) 10 mm from the nozzle tip. The lefts are intensity-modified images after 100-shot averaged, and the rights are filtered ones. . . . .	51
3.12	Cross-section images including the nozzle center axis observed from the front direction. Both of 2-D simulation (left) and HCHO-PLIF measurement (right) results are compared. . . . .	52
3.13	A shape of impinged flow compared between the numerical and experimental results. . . . .	52
3.14	Schematic of the HCHO-PLIF measurement system. . . . .	53
3.15	Photograph of the HCHO-PLIF measurement system. . . . .	54
3.16	Molar concentration of the bubble HCHO versus temperature. . . . .	55
3.17	Photograph of the chamber to store the concentration-controlled HCHO. . . . .	55
3.18	Schematic of the experimental setup to measured the LIF signal intensity and with the HCHO bubbling system. . . . .	56
3.19	Measured laser intensity versus flash lamp Q-switch delay time in the Nd:YAG laser system. . . . .	57
3.20	Linearity of the captured LIF intensity against the excitation laser intensity. . . . .	57
3.21	Correlation between the LIF intensity and the HCHO molar concentration controlled by adding a nitrogen dilution gas. . . . .	58
3.22	Measured maximum LIF intensity versus concentration of the dilution gas. Dashed lines corresponds to the fitted curves. . . . .	59
3.23	Estimated intensity decrease from the fluorescence quenching as a function of the O <sub>2</sub> quencher concentration . . . . .	59
3.24	Example of the compensation using HCHO and O <sub>2</sub> profiles acquired from the numerical simulation at the position from (a) 1mm and (b) 3 mm away from the wall. . . . .	59
3.25	Schematic of the automatic temperature measuring system. A K-type thermocouple with diameter of 0.3 mm and motorized axis stages are used for the temperature measurement and for the traverse, respectively. . . . .	60
3.26	Schematic of the GC analysis system with a multi-axis traverse stage. . . . .	61
3.27	GC-TCD intensity as a function of the CO mole fraction. . . . .	62
3.28	Photograph of the GC analysis system. A sampling domain between the nozzle tip and the wall was magnified. . . . .	62

4.1	Surface temperature increase measured in the center of the heating plate after introducing DME. . . . .	66
4.2	Captured HCHO-PLIF image and its treatment process. Continuously acquired 100 (a) single shots are (b) averaged after compensating the laser energy and subtracting the background image fr4. (c) is a contour plot normalized by the maximum intensity. . . . .	67
4.3	Radial distribution of the HCHO concentration in the wall-parallel direction at the position of 0.5, 1, 2, and 3 mm away from the wall. . . . .	68
4.4	Axial distribution of the HCHO concentration in the wall-normal direction at the center axis and 10, 20, 30, and 35 mm away from it. . . . .	68
4.5	Contour plot of the wall-stabilized cool flames with a varied equivalence ratio from 0.03 to 0.5. The LIF signals were normalized by using either the maximum intensity of (a) the total results or (b) each result. . . . .	69
4.6	Contour images of HCHO distribution in the cool flame when the nozzle outlet velocity varying from 20 to 100 cm/s. The results under the equivalence ratio of (a) 0.2 and (b) 0.5 are shown. . . . .	70
4.7	Maximum HCHO concentration as a function of the equivalence ratio. . . . .	71
4.8	Maximum HCHO concentration as a function of the nozzle outlet velocity. . . . .	71
4.9	HCHO concentration with the equivalence ratio of 0.2 and 0.5 when the nozzle outlet velocity is (a) 50 cm/s and (b) 30 cm/s. . . . .	72
4.10	Normalized HCHO concentration of the results shown in Fig. 4.9. . . . .	72
4.11	Radial distribution of the CO concentration at 1 mm away from the wall. . . . .	73
4.12	Contour plots of the measured flame temperature at the equivalence condition of 0, 0.2, and 0.5 with standard errors. . . . .	74
4.13	Measured flame temperatures compared to the non-reacting condition at positions from 1, 2, and 3 mm away from the wall. . . . .	74
4.14	Radial temperature profiles of the non-reacting flow when the nozzle outlet velocity is 50 cm/s. . . . .	75
4.15	Comparison of the radial temperature profiles at 1.3 mm away from the wall when the equivalence ratio is (a) 0.2 and (b) 0.5. . . . .	76

4.16	Normalized HCHO concentration at (a) 1 mm and (b) 2 mm away from the wall when the nozzle outlet velocity is 50 cm/s. The markers and lines show experimental data and numerical results calculated with 4 different reaction models, respectively. . . . .	77
4.17	Normalized HCHO concentration at (a) 1 mm and (b) 2 mm away from the wall when the nozzle outlet velocity is 30 cm/s. Legends are identical to the above graphs. . . . .	77
4.18	Radial position showing the maximum HCHO concentration when the nozzle outlet velocity is 20, 30, and 50 cm/s, respectively. . . . .	78
4.19	Comparison of the CO distribution between the experimental results and numerical estimations calculated with 4 different reaction models. . . . .	78
4.20	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> radial distributions compared among 4 models at the position 1 mm away from the wall. . . . .	80
5.1	HCHO distribution in the cool flame formed on either of the SiO <sub>2</sub> or Ni surface when the nozzle outlet velocity is 30 cm/s. . . . .	84
5.2	Comparison of the HCHO concentration formed on the SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , and Ni surface when the nozzle outlet velocity is $v_o=50$ cm/s. . . . .	85
5.3	Comparison of the HCHO concentration formed on the SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , and Ni surface when the nozzle outlet velocity is $v_o=30$ cm/s. . . . .	85
5.4	Comparison of CO distribution in the cool flame between the SiO <sub>2</sub> and Ni surface. . . . .	86
5.5	Comparison of the flame temperature on the SiO <sub>2</sub> and Ni surface when the nozzle outlet velocity is $v_o=50$ cm/s. . . . .	87
5.6	Comparison of the heat release rate evaluated from 4 models through 1-D analysis. . . . .	87
5.7	Distribution of (a) OH, (b) HCHO and CO with and without the surface reaction of table 5.3. . . . .	89

# 表目次

2.1	Recently proposed DME reaction mechanisms including the low-temperature chemistry. . . . .	21
2.2	Applied schemes in the 2-D simulation using Fluent software. . . . .	33
3.1	Parameters for the designed contraction nozzle. . . . .	43
3.2	Parameters for flow velocity measurements. . . . .	48
3.3	Parameters for the HCHO-PLIF measurement. . . . .	54
3.4	Parameters for measuring the temperature distribution. . . . .	60
3.5	Parameters for GC-TCD measurment. . . . .	61
4.1	Initial flow rate condition to ignite and stabilize the cool flame. . . . .	65
5.1	Parameters for the deposition of SiO <sub>2</sub> and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> using ALD (Matl., Exp., and Prg. indicate material, exposure time, and purge time, respectively). . . . .	83
5.2	Parameters for the sputtering process (T/S: target to substrate). . . . .	83
5.3	Radical recombination model. B(s) is a bare site on the surface. . . . .	88

# 第 1 章

## 研究背景



## 1.1 燃焼の位置付け

### 1.1.1 エネルギーの供給と消費状況

社会の急速な高度化に伴い、エネルギー消費量も近年急激に増加してきた。図 1.1 は、一次エネルギーを基準とした世界のエネルギー消費量の推移である。多様なエネルギー源の中、化石をベースとした石炭、石油、天然ガス等の化石燃料は、その埋蔵量が豊富であり高いエネルギー密度を有することから、主なエネルギー供給源として用いられていた。その一方で、無分別な化石燃料の採掘と利用による資源枯渇や地球温暖化、空気汚染のような環境問題の深刻化が、大きな社会問題として認識されている。そこで、太陽光・熱、地熱、風、潮流などをエネルギー源として発電を行う再生可能エネルギーが注目されている。しかし、再生可能エネルギーは、現在のところ安定的な供給が難しいだけでなく、今後に関しても既存の需要を全て賄うほどの発電量は期待しにいため、化石燃料へ依存せざるを得ない状況であると言える。

特に、日本の国内事情に注目すると、2010 年の国内エネルギー自給率は 20% 程度であったものの、2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災以降、ほとんどの原子力発電が止まることにより、エネルギー自給率は 6% 水準に低下している [1, 2]。つまり、日本の一次エネルギーの 90% 以上が海外から輸入した化石燃料に起因しており、化石エネルギーへの依存度は、他国に比べても非常に高い。日本政府は、2030 年度におけるエネルギー需要を、2013

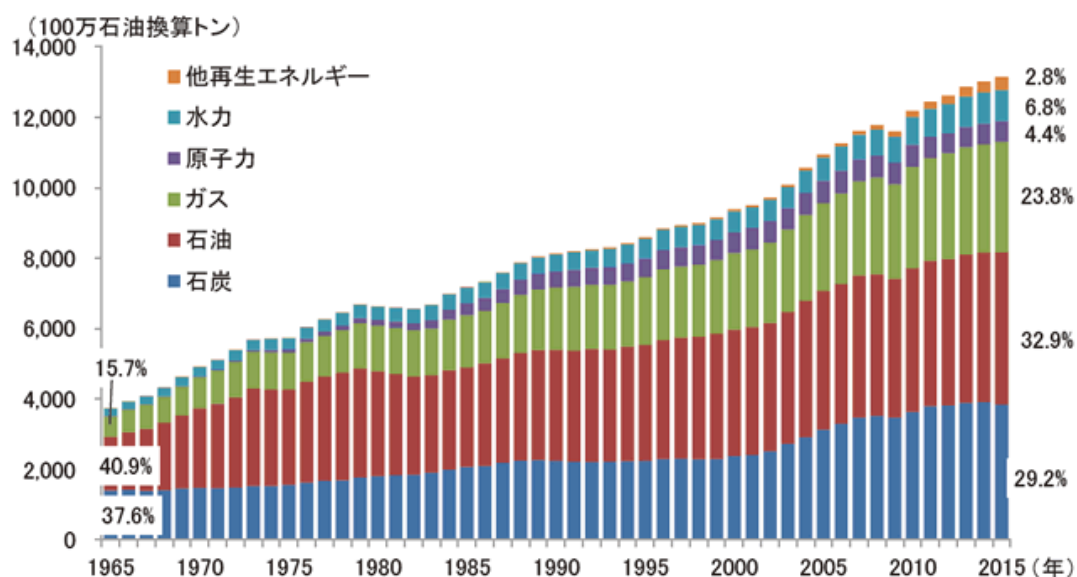


Fig 1.1 Changes of the world energy consumption [1].

年度を基準として算定した対策前需要量対比 13% まで下げることが目標としており [3]，一次エネルギー供給源中で再生可能エネルギーと原子力が占める割合を増加させ，エネルギー自給率を 25% のレベルまで引き上げる計画である [4]．しかし，シナリオ通り順調に政策が実行されたとしても，供給エネルギーの 4 分の 3 以上は相変わらず化石燃料に起因することになる．従って，化石燃料を如何に効率良く利用するかに関する再考が必要な実情である．

### 1.1.2 エネルギー変換過程としての燃焼

一般に，化石燃料は燃焼過程を経て我々の使用できる形態のエネルギーとして変換される．例えば，火力発電所では燃料を燃やす時に発生する熱を用いて蒸気タービンを回して発電を行い，自動車エンジンのような内燃機関においては，化学エネルギーを熱エネルギーに変換してピストンを動かし，動力を得る．燃焼は上記の火力発電所や内燃機関以外にも，民生・産業のあらゆる部門において幅広く用いられており，エネルギー変換の根幹となっている．

一方，石油が一次エネルギー消費量で占める割合は，化石燃料中の約 4 割，エネルギー源全体の 3 分の 1 程度であり，その 65% が運輸の目的として利用されている [1]．環境負荷という意味でも，運輸部門はエネルギー起源 CO<sub>2</sub> 排出量の約 20% を占めているため [1]，内燃機関における燃焼効率の向上，そして燃焼過程による環境負荷物質の排出の低減は，社会的に非常に重要な課題である．

## 1.2 燃料の着火特性

### 1.2.1 内燃機関における燃焼

内燃機関を基本とする従来の自動車用エンジンは，その点火方式によって，火花点火 (Spark Ignition, SI) エンジンと圧縮着火 (Compression Ignition, CI) エンジンに分類することができる．図 1.2 のグラフは，温度と当量比の条件による，窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) とすす (Soot) の生成領域をマッピングしたものである [5]．SI エンジンの場合，局所的な点火によって燃焼反応が始まり，火炎の温度が高くなりやすく，多量の窒素酸化物の生成を伴う傾向を見せる．一方，CI エンジンの場合，当量比の高いリッチな条件での燃焼が起こり，すすが生成されやすい．すなわち，従来の内燃機関は必然的に環境負荷物質の排出が促進される領域において燃焼反応が進むことが多い．そこで，SI エンジンと CI エンジンの方式の長所を合わせたような予混合気圧縮着火 (Homogeneous Charge Compression Ignition, HCCI) エンジンが，近年注目されている．しかし，HCCI エンジンの場合，着火タイミングのコン

トロールが難しいという問題がその実用化を遅らせてきた。

HCCI エンジンの場合、燃料と空気の前混合気をシリンダ内に噴射した状態で圧縮着火させる方式であり、図 1.2 に示すように燃焼温度が比較的低温で、低い当量比条件での希薄燃焼が可能である。従って、高効率な燃焼の実現が可能であり、前述したような環境負荷物質の生成も少ない。図 1.3 は、HCCI エンジンのクランク角変化に伴う熱発生量の変化を表す [6, 7]。燃料としては、*n*-ヘプタン ( $C_7H_{16}$ ) と *iso*-オクタン ( $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$ ) を混合した PRF (Primary reference fuel) を用いた。PRF100 (*iso*-オクタン 100%) の場合は、圧縮着火による熱の生成が単一の段階として行われる。上死点付近において、多量の熱発生を伴う高温酸化過程が現れるが、燃料中の *n*-ヘプタンの割合を上げていくと、上死点よりも数十度前のクランク角で、微量の熱発生が起きていることが判る。この低温における熱の生成は、高温放熱量に比べその量は非常に少ないが、HCCI エンジンにおける自着火のタイミングを支配する重要な段階である。低温での着火時期や熱発生量などを正しく判断するためには、低温領域における詳細な酸化反応機構、すなわち低温酸化反応に関する理解が不可欠である。

## 1.2.2 着火遅れ

図 1.4 は、等圧条件におけるジメチルエーテル (DME: Dimethyl Ether,  $CH_3OCH_3O$ ) と酸素の混合気の着火特性を、SENKIN パッケージ [8] を用いて計算した結果である。圧力と当

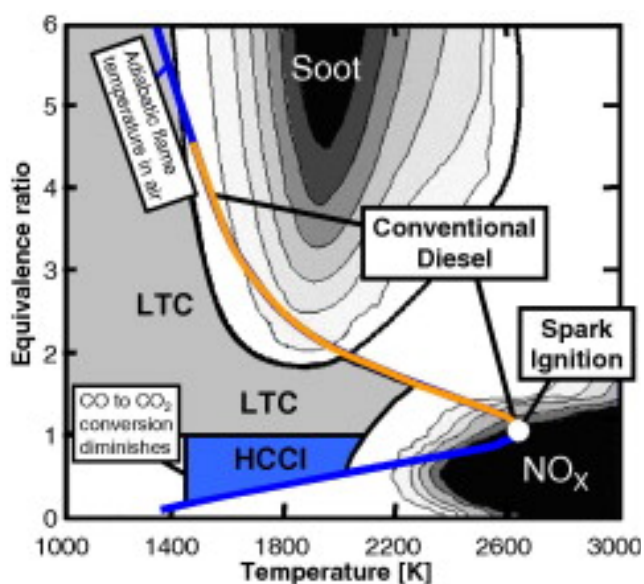


Fig 1.2 Equivalence ratio and temperature diagram of the engine [5].

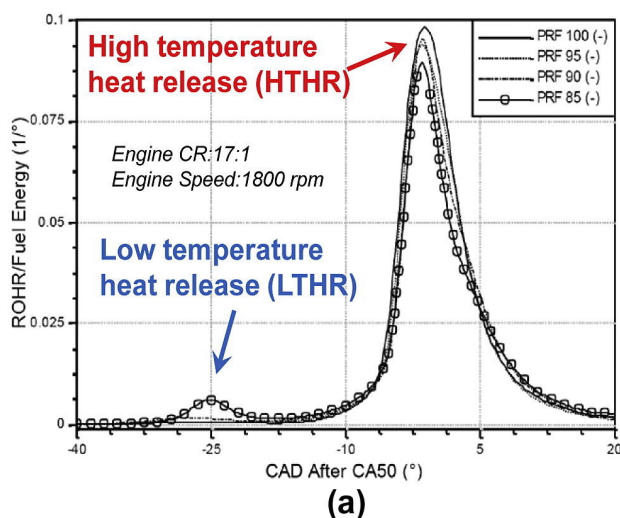


Fig 1.3 Low and high temperature heat release process in the HCCI engine [6, 7].

量比は、それぞれ 1 atm, 0.5 とし、詳細反応メカニズムとしては、AramcoMech 2.0[9, 10] を用いた。例えば、700 K の初期温度の場合、約 3.9 ミリ秒後に微量の熱発生を伴う温度上昇が現れ、ここまでの到達時間を 1 次着火遅れ時間 ( $\tau_1$ ) と定義する。その約 4.7 ミリ秒後、2 回目の温度上昇が見られるが、1 次着火後から 2 回目の着火までにかかった時間を 2 次着火遅れ時間 ( $\tau_2$ ) として定義し、初期状態から 2 次着火までの経過時間である 8.6 ミリ秒間が、合計の着火遅れ時間 ( $\tau$ ) に相当する。等積条件においても同様な現象が現れ、前述の HCCI エンジンにおける二段熱発生過程 (図 1.3) が、この着火遅れに起因する。図 1.4 に示されたように、着火遅れ時間は系の初期温度に強く依存する。

### 1.2.3 負の温度係数

600 K から 1200 K までの初期温度条件に対して計算した着火遅れ時間を、温度の逆数の関数としてプロットした結果を図 1.5 に示す。アレニウス式によると、酸化反応の反応率は温度に対して単調に増加するため、一般的に温度が上昇すれば着火遅れ時間は短くなる傾向がある。しかし、約 700 K から 900 K の間の温度範囲に注目すると、温度の上昇につれ着火遅れ時間が長くなっていることがわかる。この領域は、負の温度係数 (Negative Temperature Coefficient, NTC) 領域と呼ばれ、高温・中温における酸化反応と低温酸化反応との競争によって系の見かけ上の活性化エネルギーが負となるため現れる現象である。NTC 領域を利用することにより、低温と高温酸化反応の分離が可能となり、その結果として冷炎のみの形成が可能となる。

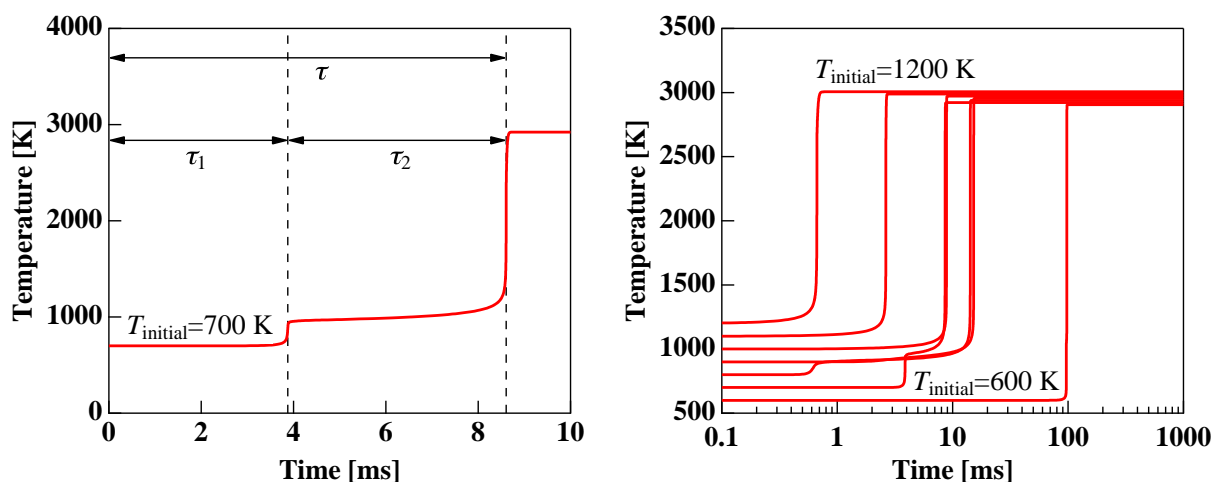


Fig 1.4 Ignition profile of the DME/Oxygen mixture under the atmospheric isobaric condition calculated with AramcoMech 2.0.

### 1.3 燃料の酸化過程

図 1.6 は、直鎖アルカンの酸化過程を、低温/中温/高温領域に分けて表したものである。一般的な酸化反応は、燃料分子 (RH) が OH, H のようなラジカルあるいは酸素分子などと反応し、アルキルラジカル (Alkyl radical, R) を生成する  $RH + X = R + XH$  の反応から始ま

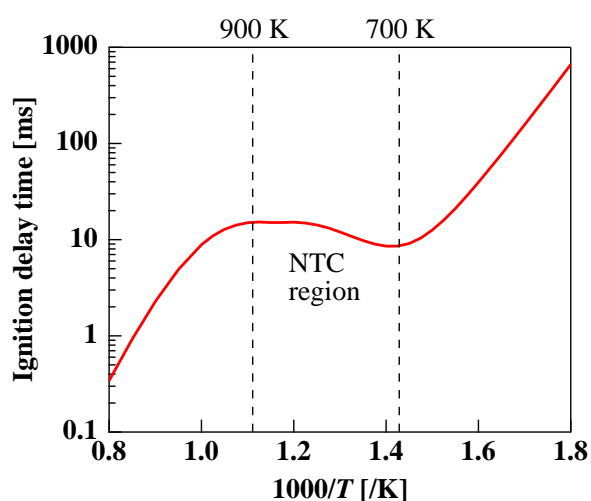


Fig 1.5 Ignition delay time of the DME/Oxygen mixture with an equivalence ratio of 0.5 as a function of the reversed temperature.

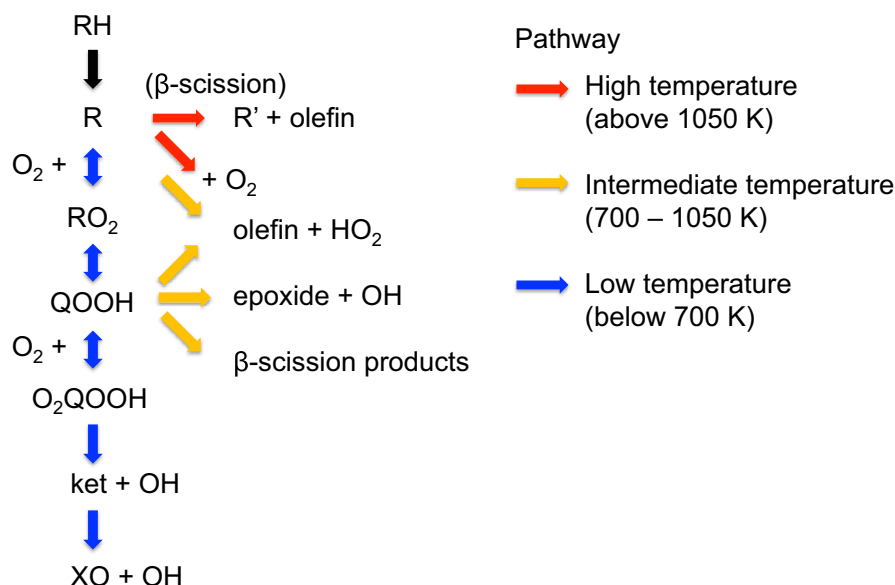


Fig 1.6 General high/intermediate/low temperature oxidation pathway of n-alkane fuels [7, 11, 12, 13].

る [11] . この反応は、水素原子の引き抜き (H-atom abstraction) と呼ばれ、どの温度領域においても酸化反応のトリガとして働く。その次に、高温領域においては、C-C 結合の中で最も低い結合解離エネルギー (Bond Dissociation Energy, BDE) を持つ  $\beta$ C-C 結合 (ラジカルサイトにおける結合を  $\alpha$ C-C 結合と、その隣の結合を  $\beta$ C-C 結合と呼ぶ) が切れるベータ開裂 ( $\beta$ -scission) によって、より短いアルカンラジカルと二重結合を有するアルケンとに分解される [12] .

図 1.7 は、高温と低温での酸化反応を大まかに分類して表したものである [12] . 大雑把に言うと、高温領域においては C-C 結合のような燃料の鎖を直接切ることのできる十分なエネルギーが与えられるため、先に小さい分子やラジカルへの分解が進んでから、酸素との結合が始まる傾向がある。しかし、低温領域においては、燃料ラジカルと酸素が先に結合し、その後異性化などの過程を経て小さい分子へ分解していく傾向を示す。

### 1.3.1 低温酸化反応

低温領域 [11, 14] では、アルキルラジカルに酸素が付加されペルオキシアルキルラジカル (Peroxy-alkyl radical,  $\text{RO}_2$ ) を生成する  $\text{R} + \text{O}_2 = \text{RO}_2$  反応が起こりやすい [11, 14] .  $\text{RO}_2$  ラジカルは、 $\text{RO}_2 = \text{QOOH}$  の反応を経て、ヒドロペルオキシアルキルラジカル (Hydroperoxy-alkyl radical, QOOH) に異性化し、さらに酸素分子と結合することで、ペルオキシヒドロペルオキシアルキルラジカル (Peroxy hydroperoxy-alkyl radical,  $\text{O}_2\text{QOOH}$ ) となる。

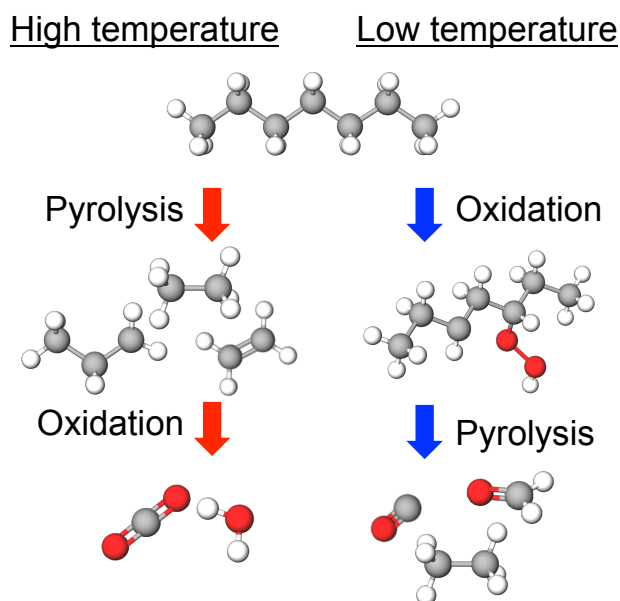


Fig 1.7 Rough comparison of the oxidation and pyrolysis order between the high-temperature and low-temperature range.

次に、O<sub>2</sub>QOOH ラジカルは、ケトヒドロペルオキシド (Keto-hydro-peroxide) と OH ラジカルに分解される。さらなる分岐連鎖反応によって生成される OH ラジカルは、低温酸化反応を維持する主なチェーンキャリア (Chain carrier) として働く。

遷移状態理論 (Transition state theory) によると、RO<sub>2</sub> = QOOH のような異性化反応が起こる際に、分子は仮想的な 6 員環の構造を作り、分子内で H 原子とラジカルサイトの位置が入れ替わる。従って、異性化に基づく低温酸化反応のシーケンスが起こるためには、燃料となる分子が少なくとも 2 つ以上のチェーン (あるいは、直鎖アルカンでいうと 3 つ以上の炭素数) で結ばれた構造を有する必要がある。そのため、アルカンを例とすると、メタン (CH<sub>4</sub>) とエタン (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) では低温酸化反応が進行せず、プロパン (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) 以上から出現し始める。プロパンの爆発限界の温度・圧力条件に対して非線形性を持ち、その関係に半島状の領域が現れる現象 [15] も、根本的には分子構造上の特性に起因しているといえる。

一方、系の温度が上昇すると、QOOH ラジカルが、アルケンとヒドロペルオキシラジカル (HO<sub>2</sub>, Hydro-peroxyl radical), あるいは 3 員環を有するエポキシド (Epoxide) と OH ラジカルに分解されるか、ベータ開裂を起こす等、直接より小さな分子へ分解される経路の反応がより起こりやすくなる。その上、R + O<sub>2</sub> = RO<sub>2</sub> 反応が可逆性を持つため、前述した R ラジカルの分解反応によりアルケンの生成が促進される [14]。従って、温度上昇につれ系の見かけの反応率が下がってしまい、上述した NTC 領域が出現するようになる。



### 1.3.2 冷炎

一般的な火炎として認識される熱炎 (Hot flame) の場合, その素反応において低温酸化反応の占める割合は無視できるほど低い. もし系に与えられた初期エネルギーが, 熱炎の生成に必要な活性化エネルギーは超えないが, 低温酸化反応には十分なとき, 低温酸化反応のみによって系全体の反応が進行することになり, 冷炎 (Cool flame) が出現する. 冷炎の存在は, 2世紀前に Humphry Davy により初めて報告された後 [16], William Henry Perkin により研究が続く [17], 1900年代に初めてその発光スペクトラムが観察された [18]. 冷炎の発生は, 非常に希薄な青色の自発光を伴い [18, 19, 20], その生成条件によっては可視光領域における観察が困難な場合も多い. 冷炎は, 前述の CI エンジンや HCCI エンジンにおける着火過程で観察される一方 [7, 20], SI エンジンにおけるノッキングの原因ともされている [21]. 冷炎は主に低温酸化反応により支配されるため, 冷炎の性質や特徴を調べることにより, 低温酸化反応の本質の究明が可能になると期待される.

## 1.4 冷炎の安定化

冷炎は, 熱炎に着火する前に一時的な現れる場合がほとんどであり, 非定常な現象とされてきた. 実験室レベルでの冷炎の形成は, 例えば, CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor) における着火と消炎を繰り返す周期的な冷炎の観察 [21] 等がある. また, フラット火炎バーナ (Flat flame burner) を用いて熱炎と冷炎を分離, あるいは冷炎のみを形成した研究の例も存在するが [22], 燃料と酸化剤予混合気の事前加熱を要する. 近年行われた冷炎に関する研究の代表的な例を, 以下に幾つか挙げる.

### 1.4.1 マイクロフローリアクタにおける熱炎と冷炎の分離

東北大学の丸田らは, 消炎距離以下の内径をもつ石英円管を水素バーナで加熱することで壁面に温度勾配をつけ, 管内に燃料と酸化剤の予混合気を流して火炎を形成する温度分布制御型マイクロフローリアクタ (図 1.8) を開発した [23, 24]. .. 例えばヘプタンと空気の予混合気を 40 cm/s の流速で流した場合には, 図 1.9a のような定常火炎が現れる. 流速を下げ, 例えば 20 cm/s になると着火と消炎を繰り返す非定常な FREI (Flames with repetitive extinction and ignition) が現れ, さらに低流速の 3 cm/s の条件においては, 図 1.9c のような冷炎, 青炎, 熱炎が出現する. Weak flame は, 非定常的に生じる着火段階を空間的に分離したものとして捉えられる.



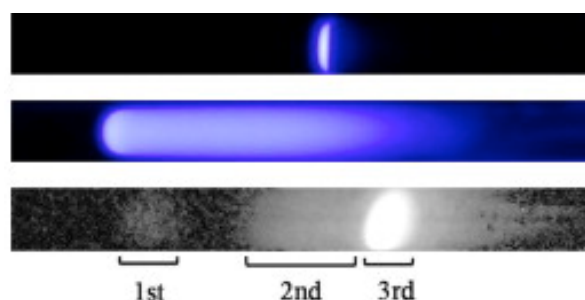
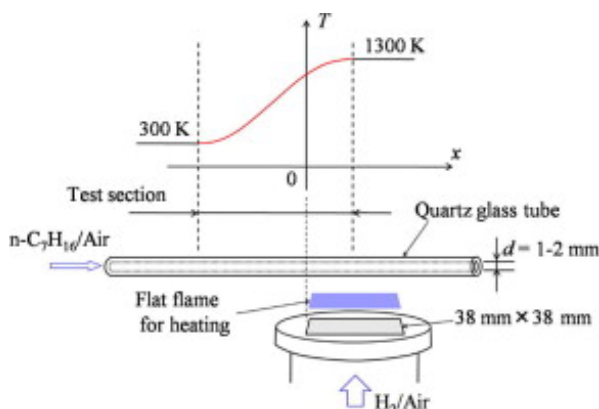


Fig 1.9 CH-filtered images of the (a) normal flame, (b) FREI, and (c) weak flames [24].

Fig 1.8 Schematic of the micro flow reactor [24].

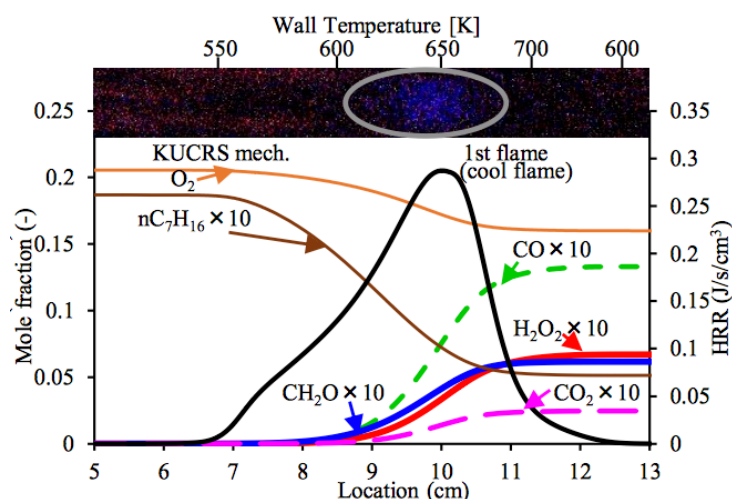


Fig 1.10 Experimentally captured cool flame image and numerical results of major species distribution and heat release rate (HRR) [25].

一方、壁面の最高温度を 700 K 程度に下げることによって、図 1.10 に示すような冷炎のみの Weak flame が形成できることが、近年報告されている [25]。冷炎の形成位置が、1次元計算により得られた熱発生率が最大となる位置と一致することが分かる。飛行時間型質量分析計 (Time-Of-Flight Mass Spectrometer, TOF/MS) を用いて、CO や HCHO のような冷炎における主要化学種と共に、ラジカルの分岐 (Branching) 反応を代表する物質として  $\text{CH}_3\text{OCHO}$  を、ラジカルの伝播 (Propagation) 反応に関しては、 $\text{C}_2\text{H}_4$  と  $\text{C}_3\text{H}_6$  といったアルケンと、 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  等の濃度分布を測定し、反応モデルによる計算結果と比較することで、より妥当な低温酸化反応に関して議論している。

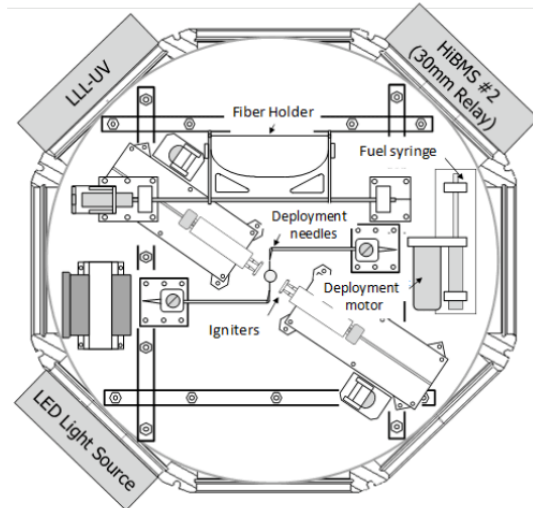


Fig 1.11 Schematic of the Multi-user Droplet Combustion Apparatus (MDCA) for flame extinguishing experiments [33].

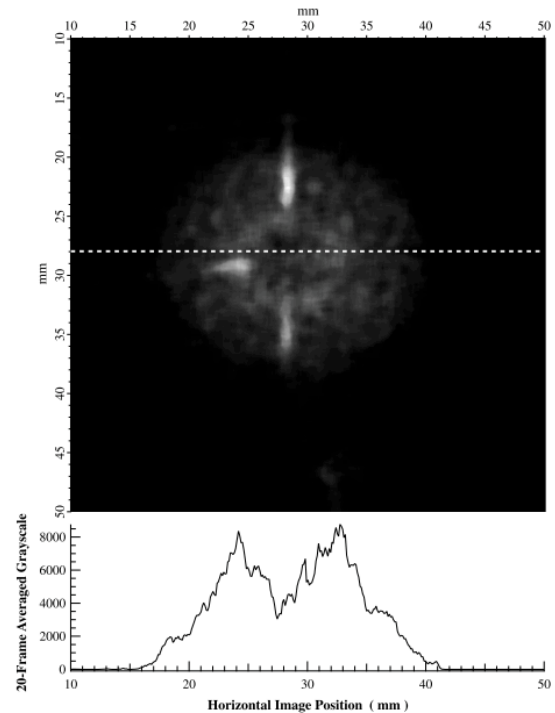


Fig 1.12 Image of the cool flame under the micro-gravity condition and intensity plot along the dashed line [32].

#### 1.4.2 微重力における燃焼の形成

自然対流の影響を受けにくい微重力環境において、様々な冷炎の研究がなされてきた。その代表的な例として、飛行機の落下によって重力加速度を下げ、重力加速度の変化が冷炎に及ぼす影響 [26] や冷炎の伝播速度 [27] 等の調査が挙げられる。一方、近年国際宇宙ステーション (International Space Station, ISS) において図 1.11 のような MDCA (Multi-User Droplet Combustion Apparatus) を用いて行われたアルカン燃料液滴の消炎実験 (Flame Extinguishing Experiment, FLEX) において、輻射熱損失による熱炎消炎後に冷炎 (図 1.12) が出現することが報告された [28, 29, 30, 31, 32]。従来の可燃限界として考えられた領域外における燃焼現象であり、宇宙ステーションにおける火災安全という側面からも再検討されている。

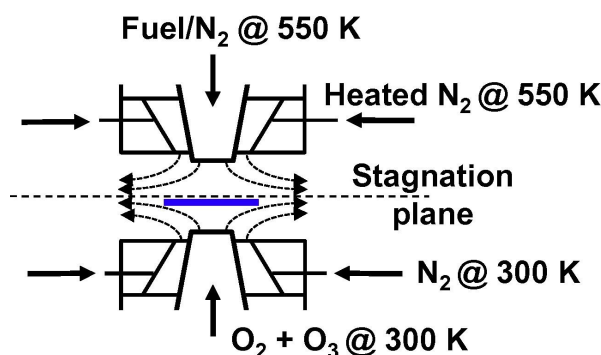


Fig 1.13 Schematic of the counterflow burner to stabilize the ozone-assisted self-sustaining cool diffusion flame [34].

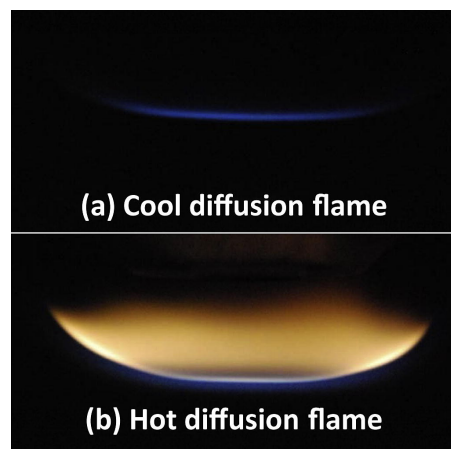


Fig 1.14 Direct photos of the n-heptane (a) cool and (b) hot flame assisted with ozone. The fuel loading and strain rate are 0.07 and  $100 \text{ s}^{-1}$ , respectively [34].

### 1.4.3 オゾンによる低温酸化反応の促進

プリンストン大学の Ju らは、図 1.13 に示す対向流バーナ (Counterflow burner) において、酸化剤として数 % のオゾンを追加することで図 1.14a に示すような定常冷炎の安定化に成功した [34]。オゾンは、 $\text{O}_3 + (\text{M}) = \text{O} + \text{O}_2 + (\text{M})$  の反応によって、直ちに酸素原子ラジカルを生成するが、このラジカルは高い反応性を有するため、燃料分子の H-abstraction 反応が促進される。従って、燃料ラジカル (R) プールの誘導時間が短縮されることで、 $\text{R} + \text{O}_2 = \text{RO}_2$  といった低温酸化反応がより進行しやすくなり、結果的に冷炎の可燃領域も大幅増大される [34]。図 1.15 は、酸化剤中に 3% のオゾンを追加し当量比 0.5、初期温度 700 K の条件下で DME の着火遅れ時間を計算した結果である。オゾンの詳細反応機構としては、Princeton  $\text{O}_3$  sub-mechanism [50] を用いた。オゾンの添加によって 1 次着火遅れ時間が大幅短縮されており、低温反応性の向上を示唆するといえる。

オゾン添加による低温酸化反応の促進は、通常熱炎の存在が困難な当量比 0.1 以下の超リーンバーン条件における冷炎の安定化を可能とする [38, 39]。しかし、オゾンは、高温領域では酸化反応にはあまり影響を与えないため、冷炎の可燃領域が熱炎よりも広くなり得る。オゾンを用いた冷炎の安定化は、対向流バーナにおける拡散燃焼 [34, 35, 36, 37]、予混合燃焼 [38, 39]、部分予混合燃焼 [40] の研究に用いられており、Hencken バーナにおける自由伝播火炎 (Freely-propagating flame) [41] や液滴燃焼の数値計算 [42] にも応用されてい

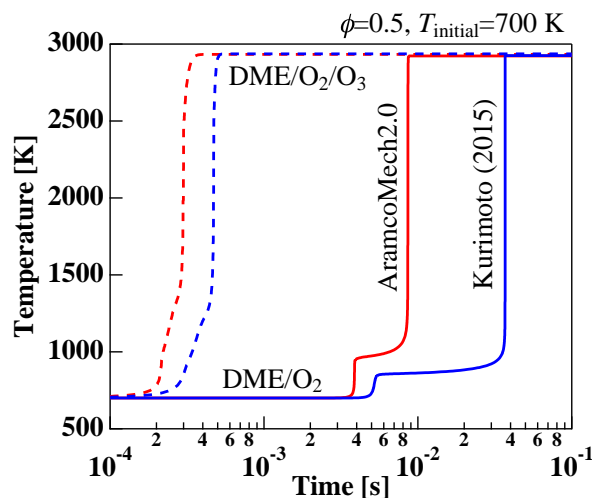


Fig 1.15 Ignition delay time calculation of DME/Oxygen mixture with and without ozone addition.

る。しかし、オゾンの注入による冷炎形成の場合には、オゾンと他の化学種の強いカップリングによって、本質的な低温酸化反応の解明には限界が存在する。

Ju グループと著者の共同研究において、ヘプタンのように高い低温反応性を有する燃料に関しては、一旦オゾンを用いて冷炎を着火させた後、低い伸長率領域ではオゾンの注入をやめても冷炎が燃え続けることを報告 [43] した。対向流バーナで、 $nC_7$  から  $nC_{14}$  までの直鎖アルカンを用いて冷炎を形成し、その消炎伸長率を測定することで、燃料の低温反応性の評価を行っている。

冷炎に関する研究の他の例として、圧力 [44, 45] や熱輻射 [45, 46] が冷炎に与える影響に関する数値計算、Princeton 大学の Law らによる対向流バーナにおける実験と数値解析 [47, 48, 49] 等が挙げられ、多数のグループにより冷炎そのものや冷炎を用いた低温酸化反応の解明に関する研究が活発に続けられている。

#### 1.4.4 低温酸化反応の未確立

栗本らは、内径 17 mm 長さ 355 mm のフローリアクタに、不活性ガスで希釈された DME と酸素の混合気を、400~1150 K の温度範囲で流し、低温酸化反応において重要な化学種である  $HO_2$  と  $H_2O_2$  濃度値の温度依存性を、それぞれ DM-FRS (Dual-Modulation Faraday Rotation Spectroscopy) と MBMS (Molecular Beam Mass Spectrometry) を用いて計測した [51]。測定結果は、既存の Zhao らによる反応モデル [52] が DME の低温における反応性を課題評価する傾向があることを示唆し、モデルの修正によるより妥当な低温酸化反応モデル

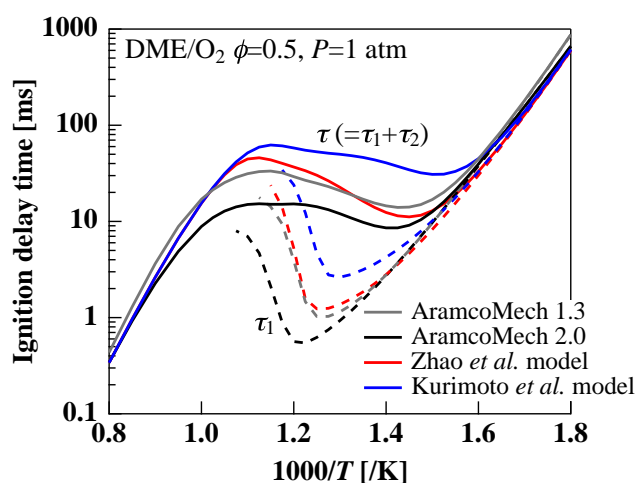


Fig 1.16 Comparison of the DME/Oxygen ignition delay time calculated with 4 recently-proposed models; AramcoMech 1.3 [9, 53], AramcoMech 2.0 [9, 10], Zhao *et al.* model [52], and its updated Kurimoto *et al.* model [51]. Dashed lines correspond to the 1st stage ignition delay time.

を提案した（詳しくは，次章にて議論する）．しかし，図 1.16 に示すように，モデルの修正により 1 次着火遅れ時間の計算値が増加しており，モデル間の予測値に大きな相違が生じている．

一方，図 1.17 は，上述の対向流バーナにより形成された拡散冷炎において消炎伸長率を計測し，アルカン燃料の低温反応性評価を行った結果 [43] である．熱炎の場合，質量分率と消炎伸長率との関係に関する計測データと数値計算結果が良く一致するが，冷炎の場合，数値計算は低温における燃料の反応性を非常に過大評価していることがわかる．従来の反応モデルは，衝撃波管（Shock tube）や急速圧縮装置（Rapid-Compression Machine, RCM）を用いた着火遅れ時間の計測，フローリアクタや JSR（Jet-Stirred Reactor）等を用いた濃度計測結果とのマッチング [10, 51, 52, 53] により構築されてきたが，この結果は，冷炎の計測データを用いたより妥当な低温酸化反応モデルの構築が必要であることを示唆する．

## 1.5 火炎と壁面の干渉効果

火炎が壁面に近づくと，高温の火炎から比較的低温側の壁面へ熱が伝わることによる，熱的消炎（Thermal quenching）効果が現れる．一方，火炎中の中間生成物が壁面の表面材質へ吸着され，再結合後の脱着による化学的な消炎（Chemical quenching）効果も存在する．すなわち，閉じた系における燃焼場においては，壁面材料の熱伝導率や化学的な活性度に依存

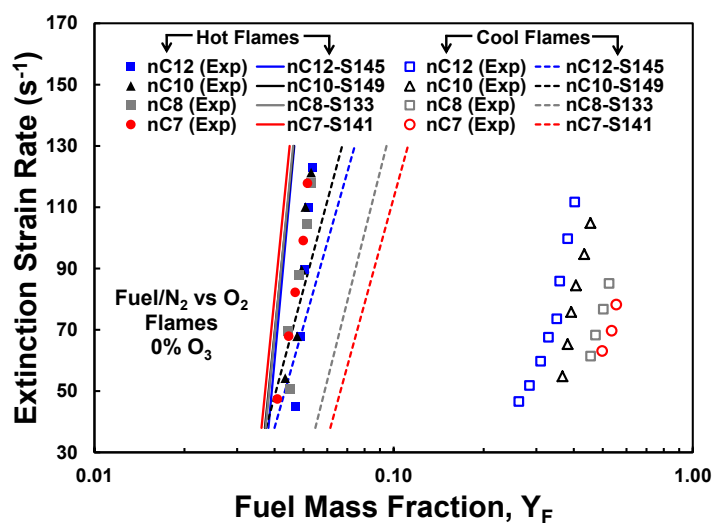


Fig 1.17 Experimental and Numerical results of the extinction strain rate of heavy  $n$ -alkane cool diffusion flames [43].

する干渉効果 (Flame-Wall Interaction, FWI) の考慮が必要となる。熱的・化学的消炎効果は、壁面と火炎伝播方向の位置関係により、2 つが垂直な場合 (Head-On Quenching, HOQ) と、平行な場合 (Side-Wall Quenching, SWQ) に分けられる [54]。

### 1.5.1 熱炎における干渉効果

齋木らは、ポーラスバーナにより形成されたメタン・空気の予混合気火炎の両側に、赤外線ヒータで加熱することで一定な壁温が保たれた石英壁面を位置させ、意図的に壁面と火炎の間に干渉効果を起こした [55, 56, 57]。さらに、石英壁面に 100 nm 程度の厚さのアルミナ、ステンレス、インコネル等の金属、金属酸化物の薄膜を形成し、化学的な境界条件による消炎効果の定量的な評価を行った。火炎中の主要中間生成物の一つである OH ラジカルの濃度分布を調べた結果、873 K の比較的低い壁温においては熱的な消炎効果が支配的であるものの、1073 K 以上の高温壁面では材質の違いによる化学的な効果がより顕著に現れることを明らかにした。また、活性な金属と石英表面においてそれぞれ 0.1, 0.01 オーダの OH ラジカルの初期吸着係数 (Initial sticking coefficient) を持つと見積もられるが、アルミナに関しては 0 に近い値となりテストされた材料の中で最も不活性な材質として評価された。



## 1.5.2 冷炎における干渉効果

冷炎は、熱発生量が低く火炎温度も熱炎に比べ低いため、熱的な消炎効果は顕著に現れないと予想される。一方、化学的干渉効果については、従来、定量計測した例が皆無であった。ごく最近、万らは、矩形断面マイクロフローリアクタで形成された Weak flame を用い、低温酸化反応における壁面の化学的効果の検討を行った [58, 59]。用いられたリアクタの基本的なコンセプトは、断面の形状と壁面加熱方式等を除けば図 1.8 と同様であるが、分解・組立ができるように設計されており、石英壁面に薄膜の金属を形成することで、化学的な境界条件の変更が可能となっている。燃料としては DME を用い、空気との予混合気を当量比 0.85、流速 1.5 cm/s とした。

図 1.18 は、石英とステンレス壁面で形成された Weak flame における、DME、HCHO、CO の流れ方向の濃度分布の計測結果である。ステンレス壁面における冷炎を石英壁面の場合と比べると、HCHO、CO 濃度の最大値の減少とともに全体的な分布の下流側へのシフトが見られる。一方、燃料の DME の濃度分布に関しては、冷炎形成区域を経て減り始めるが、NTC 領域に入ってその濃度が増加するような傾向が現れている。以上の結果に基づいて、万らは CO や HCHO といった中間生成物の活性表面への吸着と再結合によるメタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$  の合成、そしてさらなるメタノールの表面での脱水反応による DME の再合成からなる新たな表面反応モデルを提案した [59]。実験系を模擬した系において、上記の表面反応モデルを利用して行った 2 次元シミュレーションの結果が、図 1.18 の青線に該当し、測定により得られた濃度分布の傾向と定性的に一致することがわかる。以上の結果は、冷炎においても壁面との顕著な干渉効果が現れることを示唆しており、熱炎で有効な壁面吸着モデルとは異なる扱いが必要であることを示す。

## 1.6 研究目的

上述のように、様々な実験系を用いて、冷炎の性質や低温酸化反応の解明を目的とした研究が行われてきた。しかし、熱炎に比べ冷炎はその形成条件に厳しい制約を受け、定常冷炎の安定化が難しい。そのため、定常冷炎の計測例は少なく、低温酸化反応の詳細機構を確立するには、より多くの定常冷炎の系での計測結果が必要である。一方は、今まで行われてきた冷炎を対象とした研究のほとんどが、低温酸化反応の解明をその主な目的としているため、壁面の影響を意図的に回避してきた。従って、壁面の存在や材質の活性度による熱的・化学的・流体力学的境界条件の変化が、冷炎に与える影響に関しては知見が乏しい。

以上のことから、本研究では、定常冷炎における低温酸化反応の検証、及び壁面が冷炎に

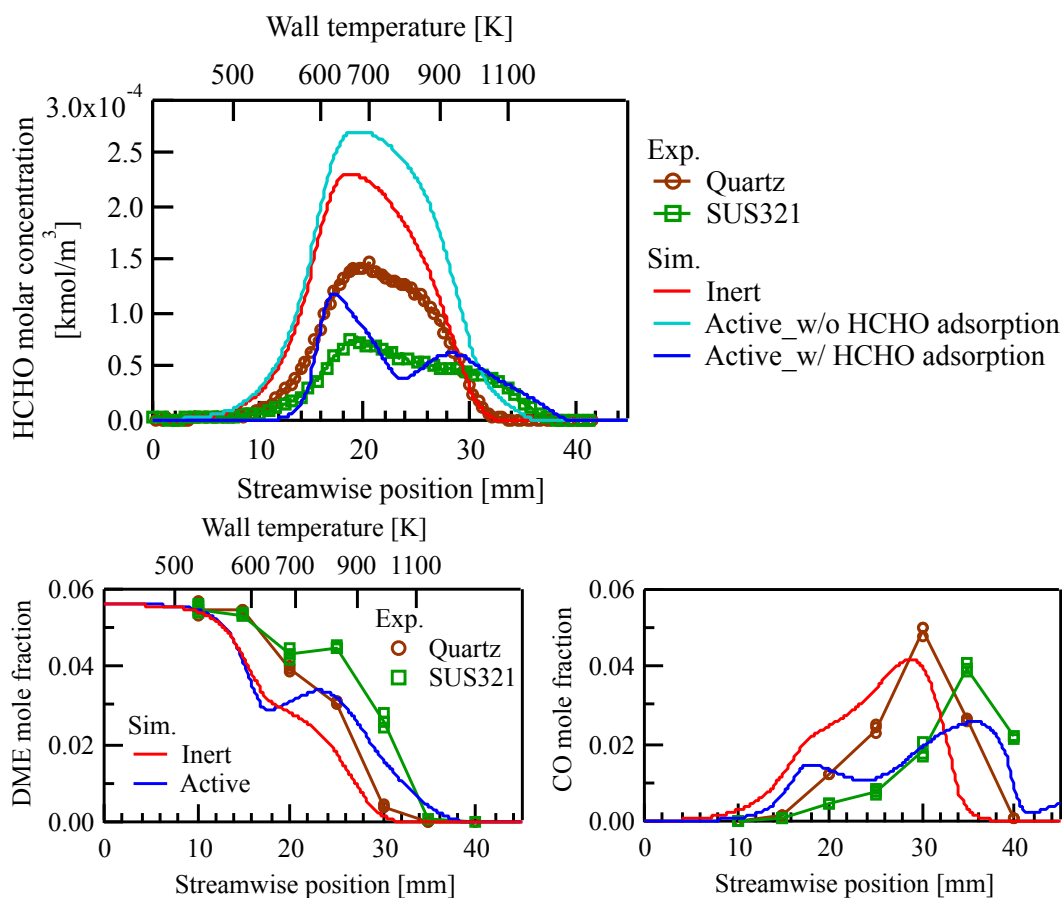


Fig 1.18 HCHO, DME, and CO concentration of the weak flame formed on the different wall surface wall material [58, 59]. The experimental results are compared to the 2-D numerical results with and without the newly suggested heterogeneous reactions.

与える影響，特に化学的な干渉効果の評価を目的とする．そのため，冷炎を安定化させるための新しい実験系の構築を行い，冷炎の火炎温度や濃度分布の計測を用いて既存の低温酸化反応モデルの改良方針を獲得し，さらには壁面の化学的干渉効果が定常冷炎に与える影響を明らかにする．

上記の目的を達成するための具体的な方針を，以下に示す．本研究では，図 1.19 に示すような衝突流を用いた実験系を提案する．ノズルから噴射された常温の燃料と酸化剤の予混合気を，予め加熱された壁面に衝突させ，壁面近傍で定常冷炎の形成を図る．まず，1次元数値解析を用いて冷炎の安定化と着火可能な条件に関する検討を行う．得られた条件下で2次元数値解析を行い，定常冷炎の形成可能性，さらにはその空間的な分布に関して調べる．

次に，実験的に冷炎を安定化させるために，バーナや加熱壁面を含めた実験系とその定量計測のための測定系を構築する．まずは，実験系の健全性を確認するための予備実験を行



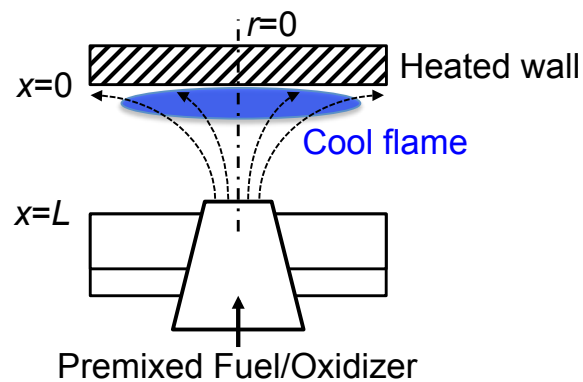


Fig 1.19 Cool flame stabilization by impingement of the premixed fuel/oxidizer onto the heated wall.

う。その後、冷炎の安定化実験と、火炎温度や化学種分布の計測を行い、数値解析から得られた結果と比較することで壁面が冷炎の形成に及ぼす影響に関して議論する。この情報に基づいて低温酸化反応の妥当性に関する検討を行う。さらには、壁面の表面材質を変化させながら同様な計測を行い、冷炎における壁面の化学的効果を検討する。

## 第2章

# 冷炎形成条件の検討

## 2.1 DME の酸化反応モデル

### 2.1.1 DME の詳細低温酸化反応

本研究では、低い分子量かつ単純な分子構造を有しながら、比較的強い低温反応率を示す DME を燃料として用いる。DME の燃焼過程中、主に低温酸化反応に注目した経路の概略を図 2.1 に示す。基本的な反応シーケンスは図 1.6 に示したアルカンの場合と他ならない。DME 分子は水素原子の引き抜き ( $RH = R + H$ ) と酸素分子の付加 ( $R + O_2 = RO_2$ ) を経て、 $CH_3OCH_2O_2$  ラジカル ( $RO_2$ ) を形成する。ここで、ラジカルの両端の水素分子と酸素のラジカルサイトが仮定の 6 員環を作る遷移状態 (Transition state) を経て、ラジカルサイトと水素原子の位置が入れ替わるような異性化が起きる。従って、 $RO_2 = QOOH$  異性化が起きるためには、少なくとも 3 つの原子からなる直鎖構造が必要となることから、DME とプロパン ( $C_3H_8$ ) は、低温酸化反応が起こり得る最も簡単な分子構造を有するといえる。さらに、DME は C-C 結合を有していないため、アルケンのような多重結合を有する物質を生成せず、反応経路がプロパンより限定される。

DME の低温酸化反応を含めた詳細反応機構は、1998 年頃から提案され始め [60, 61]、多くの研究機関による検討が行われきた。近年検証がなされている DME 反応機構の代表的な

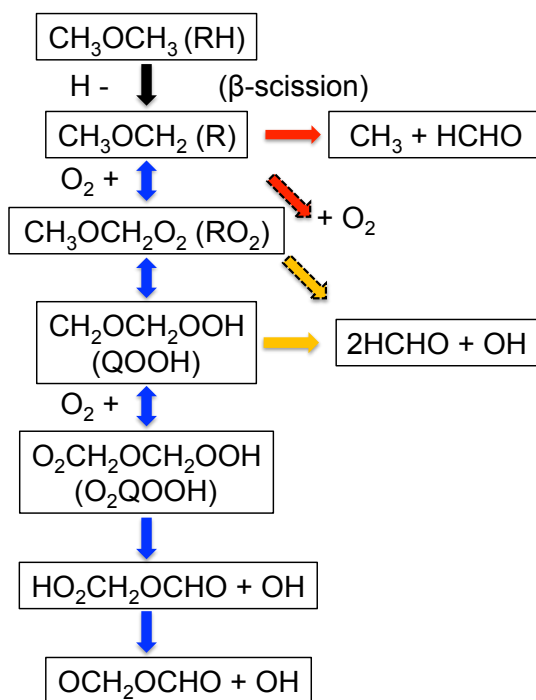


Fig 2.1 Oxidation pathways of DME mainly focused on the low-temperature chemistry.

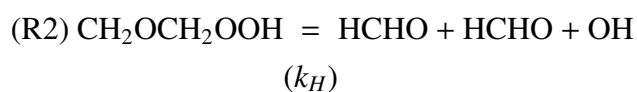
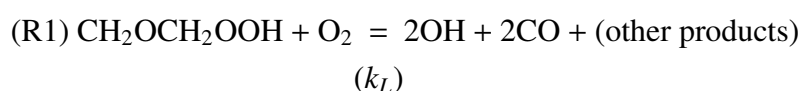
Table 2.1 Recently proposed DME reaction mechanisms including the low-temperature chemistry.

Mechanism	Carbon	Species	Reaction	Institute	Year	Ref.
AramcoMech 1.3	4	253	1542	NUI	2013	[9, 53]
AramcoMech 2.0	5	493	2716	NUI	2016	[9, 10]
Reduced AramcoMech 2.0	2	86	490	-	2017	-
CH <sub>4</sub> /DME 2014	3	113	710	NUI	2014	[10]
UCSD model	2	55	261	UCSD	2015	[62]
Zhao <i>et al.</i> model	2	55	290	PU	2008	[52]
Kurimoto <i>et al.</i> model (Updated from the above)	2	55	290	PU	2015	[51]
Dames <i>et al.</i> model	3	120	711	MIT	2016	[63]

ものを，表 2.1 に挙げる．

### 2.1.2 低温における反応性

CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OOH (QOOH) ラジカルの反応は，以下のように大きく 2 つの経路としてまとめて表すことができる [51]．



前述のように，低温領域では，酸素と結合した QOOH ラジカルがさらなる異性化を起こし，その結果として 2 つの OH ラジカルが生成される R1 反応が進行する．これは，1 つのラジカルから 2 つのラジカルが形成される Chain-branching 反応と呼ばれる．一方，温度の上昇につれ R2 反応が起こりやすくなるが，1 つのラジカルから 1 つの OH ラジカルのみが生成される Chain-propagation 反応に該当する．冷炎の形成には，低温酸化反応が持続することが必要であり，QOOH の R1 反応への進行が，最初の水素原子の引き抜きに必要なラジカルプールの形成という意味で重要である．

従って，QOOH ラジカルの Chain-branching 反応への速度反応比を，反応モデルの低温反応性を表す一つの指標として考えることが可能である [51]．栗本らは，QOOH 分岐の反

応速度比を,  $k_H/(k_L[\text{O}_2])$  として定義し, Zhao らのモデル [52] における  $k_H$  の値を 3.6 倍増加させることで, 4.4 倍高くなるように修正を行った [51]. その結果, 栗本らのモデルは, DME の低温反応性を大幅に抑えるような反応モデルとなっている.

一方, NUI (National University of Ireland) による AramcoMech シリーズ [9] は, 軽い炭化水素系の燃料に関してよく検証されたモデルである. 2016 年公開された AramcoMech 2.0 [9, 10] は, 水素や  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  の低炭素数炭化水素系の燃料に幅広く対応しており, 着火遅れ時間や燃焼速度等の観点から詳細に検証されている. ただし, DME の酸化反応経路と関係のない反応も多数含まれている大規模な反応モデルであるため, 計算負荷が大きく, 多くのパラメータを系統的に変化させるような数値解析には向いていない. そこで, 本研究においては,  $\text{C}_3$  以上の化学種を含めた反応を削除した修正モデルを用いる. 元のモデルと修正モデルにおいて, 着火遅れ時間と消炎伸長率の計算結果が一致することより, DME の反応経路に影響を与えていないことが確認できた. 今後の議論に関しては, 主に, 栗本らのモデルと Zhao らのモデル, そして AramcoMech 1.3/2.0 を用いた解析結果に基づいて DME の低温酸化反応の評価を行う.

上記の 4 つのモデルの最も大きな違いは, R2 反応における速度定数の相違にある. 系の温度による反応定数の変化を, 図 2.2 に示す. AramcoMech 1.3 と Zhao らのモデルは比較的近い  $k_H$  の値を与えることが分かる. 一方, 栗本らのモデルにおいては, 上述のように  $k_H$  を大きく見積もる. また,  $\text{R} + \text{O}_2$  反応 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2 = 2\text{HCHO} + \text{OH}$ ) と  $\text{RO}_2$  の分解反応 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2 = 2\text{HCHO} + \text{OH}$ ) からの HCHO と OH の生成経路は AramcoMech 2.0 のみに含まれており, 量子力学計算による反応定数の評価結果 [64] を採用した.

## 2.2 一次元数値解析

### 2.2.1 支配方程式と境界条件

まず, 図 1.19 に示した噴流の中心軸における挙動のみを考慮する 1 次元解析を行う. 定常状態における質量, 運動量, エネルギー, 化学種の保存式は次のように書ける [65, 66, 67, 68].

$$0 = \frac{dU}{dx} + 2\rho G \quad (2.1)$$

$$0 = U \frac{dG}{dx} - \frac{d}{dx} \left( \mu \frac{dG}{dx} \right) + \rho G^2 - \rho a^2 \quad (2.2)$$

$$0 = U \frac{dT}{dx} - \frac{1}{C_p} \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\rho}{C_p} \sum_k Y_k V_k C_{pk} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{C_p} \sum_k h_k \dot{\omega}_k W_k + \frac{\rho}{C_p} \dot{q}_r \quad (2.3)$$

$$0 = U \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - \sum_k \dot{\omega}_k W_k \quad (2.4)$$

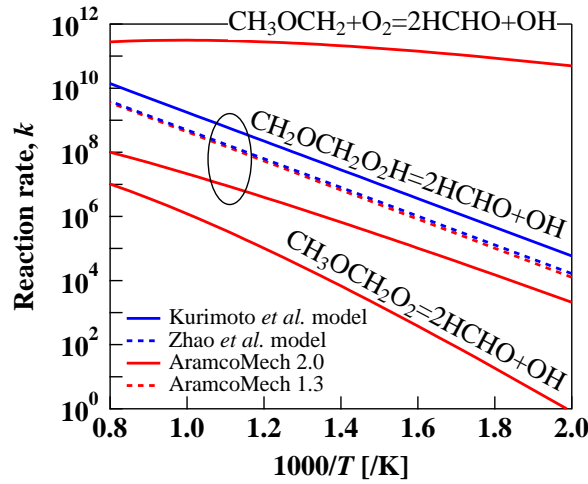


Fig 2.2 Reaction rate of R, RO<sub>2</sub>, and QOOH radicals decomposition versus temperature for 4 different reaction models.

ここで、 $U$  と  $a$  は  $x$  軸方向の流量と伸長率を、 $\rho$  は密度、 $G$  は伸長率と流れに関する関数、 $\mu$  は粘度である。また、 $T$ 、 $C_p$ 、 $\lambda$  は、それぞれ温度、定圧熱容量、熱伝導率を、 $Y_k$ 、 $W_k$ 、 $V_k$ 、 $C_{pk}$ 、 $h_k$ 、 $\dot{\omega}_k$  は、それぞれ  $k$  番目化学種の質量分率、モル質量、拡散速度、定圧熱容量、比エンタルピ、反応による生成率であり、 $\dot{q}_r$  は輻射による熱損失である。一方、ノズル出口 ( $x = L$ ) と壁面 ( $x = 0$ ) における境界条件は、それぞれ次のように与えられる。

$$\begin{cases} x = L: G = a_o, T = T_o, Y_k = Y_{k,o} \\ x = 0: U = 0, a = a_w, \frac{dG}{dx} = 0, T = T_w, \frac{dY_k}{dx} = 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

離散化された上記の式を、Newton 法に基づいた反復計算を用いて解を求める。数値解析には、PREMIX [65] を改良したコード [68] と、商用プログラムの ANSYS CHEMKIN-Pro の Pre-mixed stagnation flame モジュールを用いた。図 2.3 に、壁面温度 700 K、当量比 0.5、ノズル出口流速 50 cm/s (伸長率  $a \sim 25 \text{ s}^{-1}$ ) の条件における計算結果の例を示す。どの反応モデルにおいても壁面近傍における冷炎が形成される結果が得られたが、モデル間によって火炎温度や化学種の濃度に大きな相違が存在することが分かる。

## 2.2.2 S-curve のコンセプト

上述した支配方程式の式 2.1-2.4 は、解ベクトル  $\mathbf{V}$  を用いて次のように書ける [68]。

$$F(\mathbf{V}(U, G, T, Y_k)^T) = 0 \quad (2.6)$$

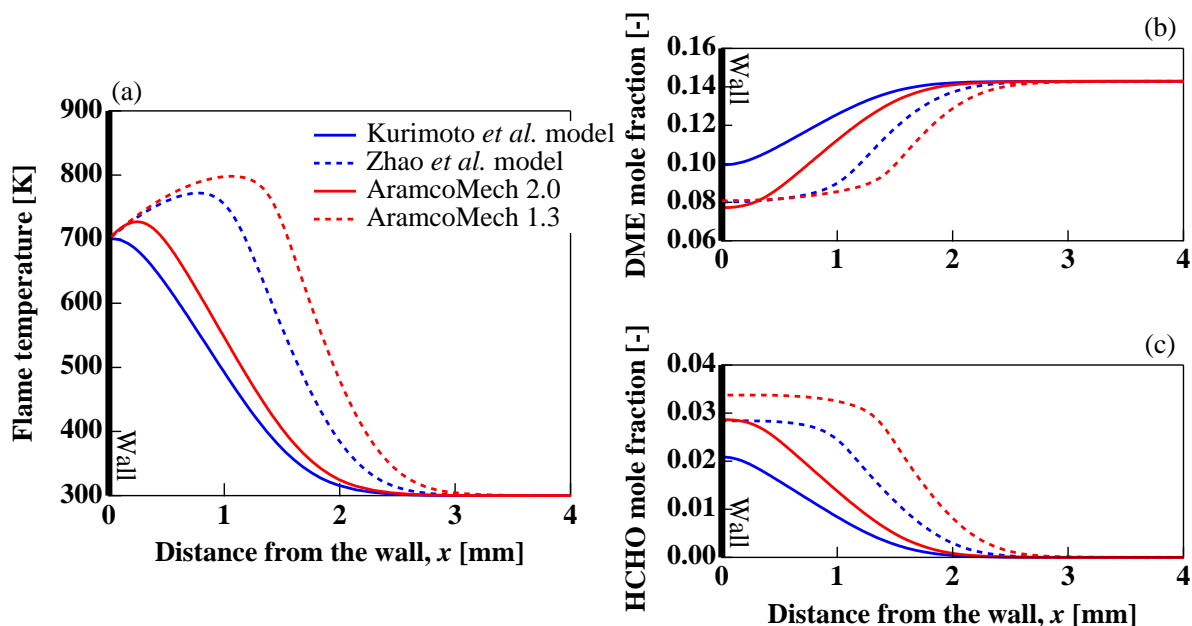


Fig 2.3 Premixed DME/Oxygen cool flame calculation results of the (a) temperature, (b) DME mole fraction, and (c) HCHO mole fraction profiles.

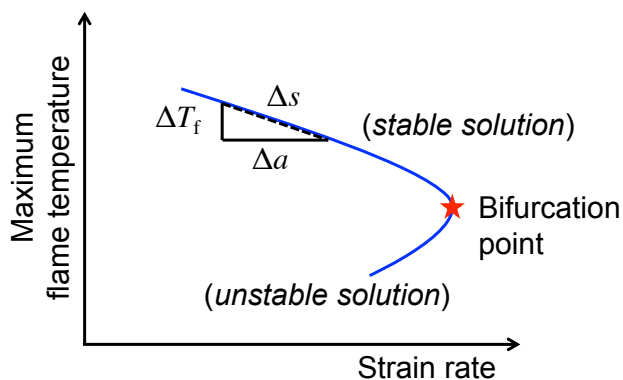


Fig 2.4 Calculation strategy in the arc-length continuation method.

しかし、消炎などによって分岐が発生する特異点においては、解ベクトルのヤコビアンが0になり ( $\det(\partial V/\partial a) = 0$ )、その周辺における計算も不安定である。これを回避する方法として、Arc-length continuation method [69] が応用されている [66, 67, 68, 70]。

図 2.4 に示すように、円弧の長さ  $\Delta s$  として定義される新しい変数を導入する。既知の解と近接した位置における新しい解との関係は、

$$\Delta s = s - s_0 = \sqrt{(T - T_0)^2 + (a - a_0)^2} \quad (2.7)$$

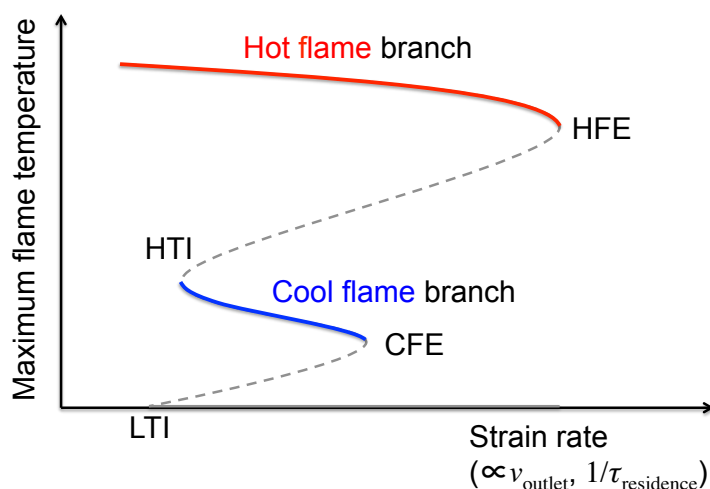


Fig 2.5 S-curve concept of flames. HFE, HTI, CFE, and LTI indicates the hot flame extinction, high temperature ignition, cool flame extinction, and low temperature ignition, respectively.

のように書くことができる．新しい境界条件は，次のような Pseudo-arc-length condition として与えられ，

$$\Delta s = \frac{\partial T}{\partial s} \{T(s) - T(s_0)\} + \frac{\partial a}{\partial s} \{a(s) - a(s_0)\} \quad (2.8)$$

変数  $s$  を含ませた新しい支配方程式  $F'(\mathbf{V}, s) = 0$  の解ベクトルは，次式のように見積もることができる [68]．

$$\mathbf{V}(s + \delta s) = \mathbf{V}(s_0) + \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial s} \delta s \quad (2.9)$$

ここで， $\det(\partial \mathbf{V} / \partial s) \neq 0$  となるため，分岐点においても安定な計算が可能となる．

この方法により求められた火炎温度と伸長率との関係は，一般的に図 2.5 のような幾つかの分岐点を含めた S-curve の形で表される．熱炎ブランチ上に置かれたある火炎に対して，供給予混合気の流速を上げていくと火炎の伸長により消炎が起きる熱炎消炎 (Hot Flame Extinction, HFE) 点が見れる．一方，冷炎に関しては熱炎と同様な冷炎消炎 (Cool Flame Extinction, CFE) 点が存在するが，その流速を下げていくと熱炎として再着火する高温着火 (High-Temperature Ignition, HTI) 点が見れる [34, 36, 38, 39]．

図 2.6 は，700 K の壁面温度，0.5 の当量比条件に対する S-curve の計算結果である．図 2.3 の結果でも示されたように，AramcoMech 1.3 と Zhao らのモデルでは比較的に高い冷炎温度を見積もる傾向が見られる．ここで注目すべき点は，AramcoMech 1.3 に関しては，図 2.5 に示したような極値としての消炎伸長率を持つが，他の 3 つのモデルによる評価におい



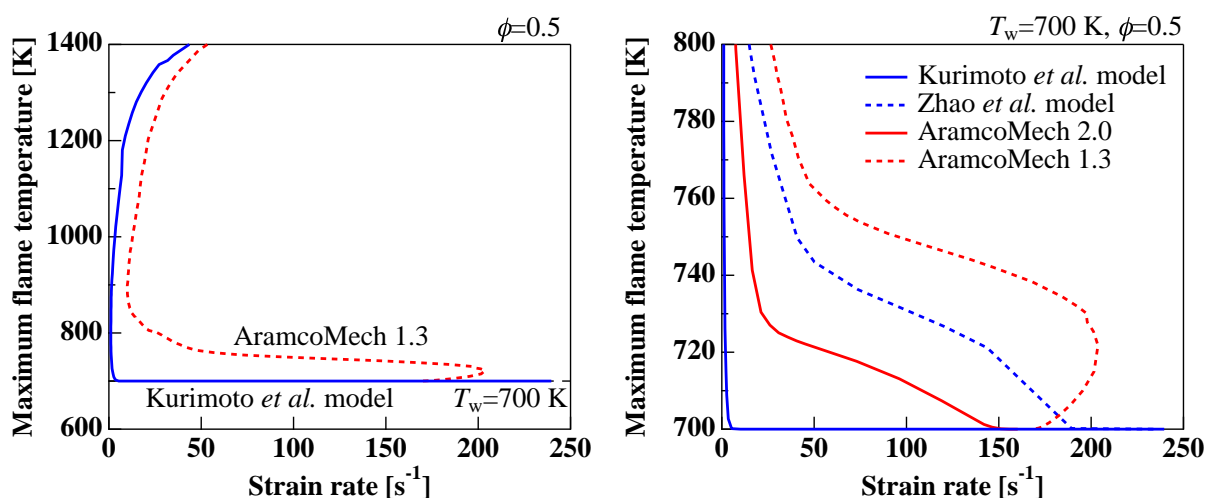


Fig 2.6 Bifurcated or stretched cool flame branch in the  $S$ -curves. The right graph shows magnified results for 4 different reaction models.

ては、冷炎ブランチがストレッチされており、終点としての消炎点が見られる。

### 2.2.3 冷炎ブランチのストレッチ

#### 高伸長率領域へのストレッチ

冷炎ブランチの高伸長率領域へのストレッチに関して調べるために、AramcoMech 1.3 の反応モデルに対して、壁面温度と当量比の条件を変化させながら計算を行った。500~700 K の壁面温度、当量比 0.2~0.5 の条件での  $S$ -curve 冷炎ブランチの計算結果を、図 2.7 に示す。比較的低い壁面温度の 500, 600 K での計算結果では、非常に低い値ではあるが極値としての消炎伸長率が現れている。しかし、壁面温度が冷炎温度と近くなると、消炎点の消失とともに冷炎ブランチがストレッチされ、冷炎の可燃領域が非常に広くなることがわかる。

一方、当量比に関しては、当量比の低下につれ火炎温度が低くなり、壁面との温度差が 20 K 以内程度に収まる条件でストレッチが発生する。対向流バーナにおける DME/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> 予混合火炎の数値解析に関する先行研究 [38] においても、0.122 の低当量比かつ 800 K の対向流れ温度条件で冷炎ブランチのストレッチが起こることが報告されており、発生傾向が一致する。

#### 低伸長率領域へのストレッチ

図 2.8 は、壁面温度 700 K、当量比 0.2~0.5 の条件下で、栗本らのモデルによる  $S$ -curve の計算結果である。0.5 の当量比条件では冷炎ブランチが高伸長率領域にストレッチされる

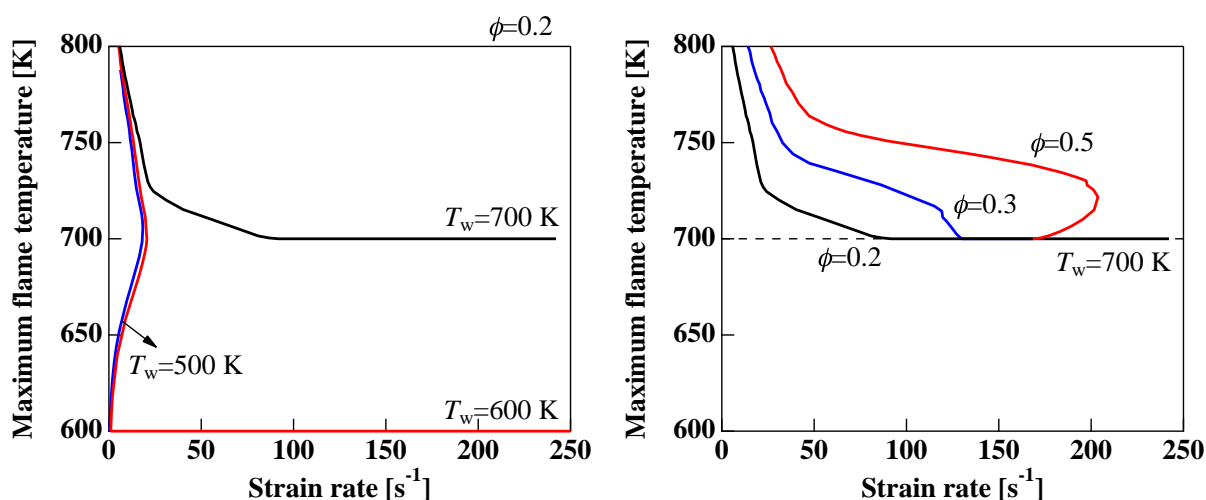


Fig 2.7 Effects of the (left) wall temperature and (right) equivalence ratio on the shape of *S*-curves.

ものの、熱炎ブランチと単一曲線で繋がる通常の傾向が得られた。しかし、0.5未滿の極めて低い当量比条件下では、高温着火点が消失すると同時に、熱炎と冷炎のブランチの分離が起きる。これによって、冷炎ブランチは低伸長率領域に向かってストレッチされ、冷炎の可燃領域も同時に広がることになる。

低当量比の条件でしか存在しない低伸長率における冷炎は、今後の議論の対象となる（例えば、図 2.3 に示したような）壁面によって安定化される冷炎とは異なる様相を呈する。図 2.8 の当量比 0.4 の *S*-curve における 2 つの伸長率条件  $f_1$  ( $a = 0.2$ )、 $f_2$  ( $a = 2.6$ ) に対する冷炎の温度と濃度分布を、図 2.9 に示す。 $f_2$  の冷炎に関しては、壁面から約 5 mm 以内の領域のみで火炎が形成されることに対して、 $f_1$  の冷炎は、ノズル出口から壁面にかけて火炎が広く分布する。これは、火炎の温度分布のみならず、DME の消費や HCHO 生成の傾向からも明らかであり、極めて低い伸長率条件において化学種の滞在時間が増加し、それに伴って反応帯も厚くなるからであると考えられる。この 2 つの冷炎間の遷移は、火炎温度が最大となる伸長率付近で発生するが、その境界が明確ではない。

### 冷炎着火の可能性

図 2.10 は、図 2.8 の当量比 0.5 の条件における計算結果を、高温着火点付近で注目して描いたものであり、壁面 ( $x = 0$ ) での火炎温度に対して、下記の条件を満たす点が伸長率 10 付近に存在することが分かる。

$$T_f = T_w, \quad \frac{dT_f}{dx} = 0 \quad \text{at} \quad x = 0 \quad (2.10)$$

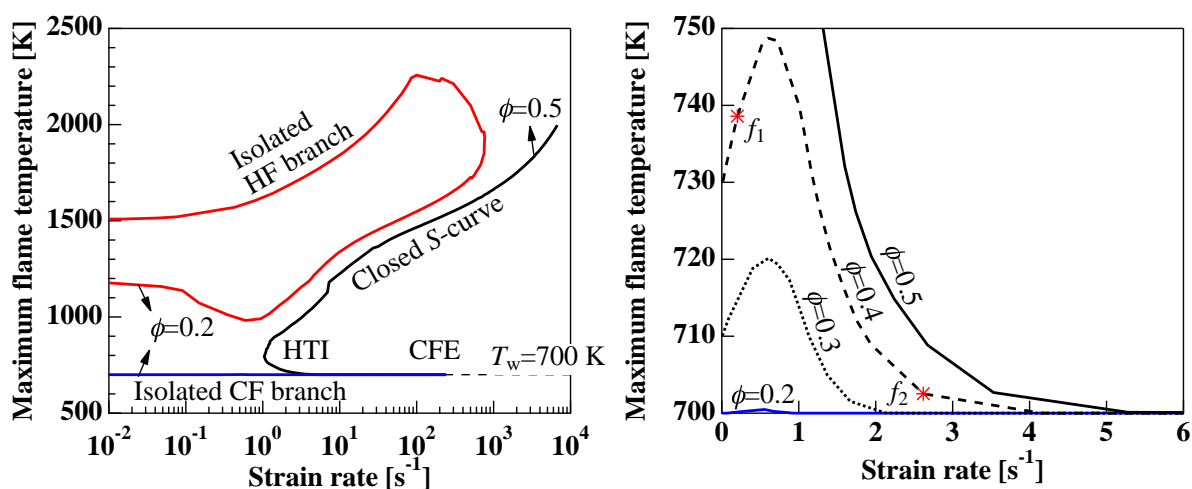


Fig 2.8 Separation of the  $S$ -curve occurred with the low equivalence ratio condition. The right graph is the magnified cool flame branch with the equivalence ratio of 0.2-0.5.

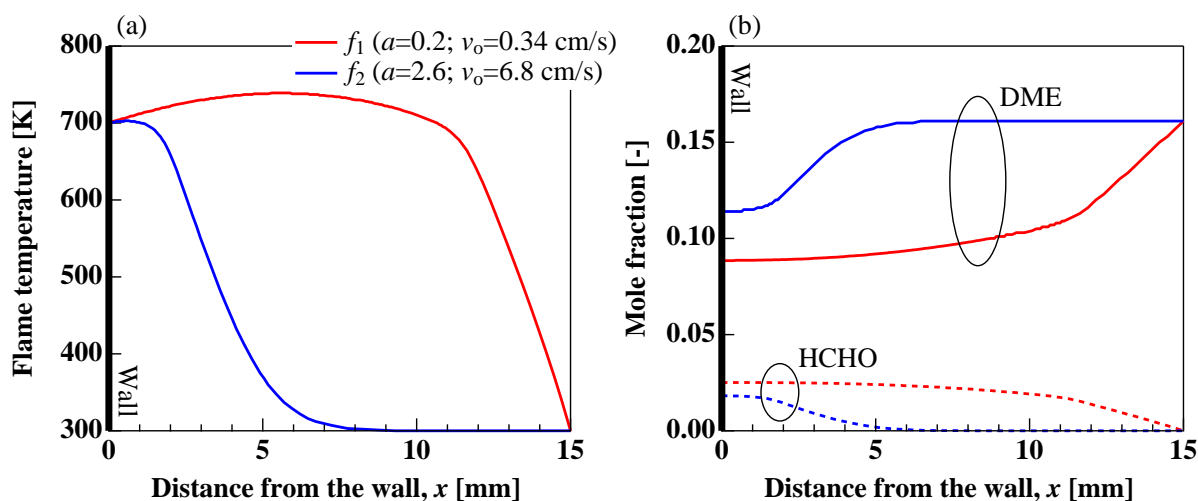


Fig 2.9 (a) Temperature, and (b) DME and HCHO mole fraction profiles of two distinct cool flames affected by the nozzle outlet velocity.

ただし、 $T_f$  と  $T_w$  は、それぞれ火炎温度と壁面温度である。式 2.10 を満足する点は、van't Hoff 点として定義され [71, 72, 73, 74]、van't Hoff 点以下 HTI 点以上の伸長率領域では火炎温度が壁温より高くなるが、van't Hoff 点から CFE 点の間で形成される冷炎に関しては、火炎温度が壁温より低い。後者の冷炎は、 $S$ -curve が高伸長率領域にストレッチされた状態のみに存在することが可能である。従って、700 K 以上の壁面温度、0.2 程度の低当量比（ただし、反応モデルに依存する）、消炎伸長率 ( $a \sim 240 \text{ s}^{-1}$ ) 以下の流量条件下では、低温酸化反応が進行する十分な温度が壁面により与えられ、自発的な冷炎の着火が起こる可能性

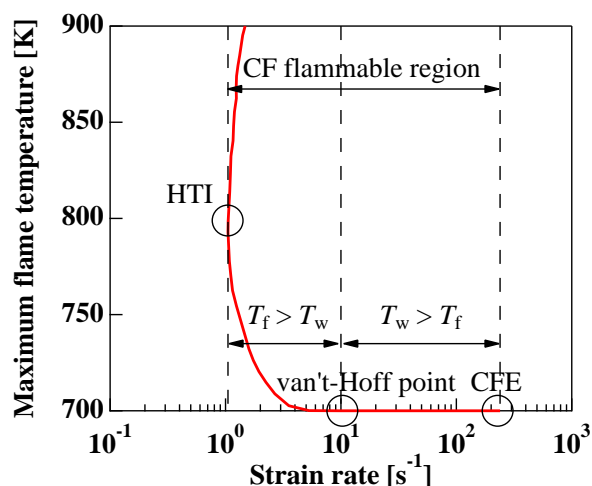


Fig 2.10 Stretched cool flame branch with identified HTI, CFE, and van't Hoff points.

が高いと言える。

冷炎形成の難しさは、冷炎の長い着火誘導時間に大きく起因する。しかし、その短縮のために系の温度を上昇させると、 $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}$  反応の進行によりラジカル数が爆発的に増加し、結果的には熱炎に遷移（高温着火）してしまう。しかし、上述した壁面安定化冷炎における冷炎ブランチのストレッチは、冷炎着火には十分な誘導時間を与える一方、熱炎への着火は抑えられるような結果となっているため、実験における冷炎形成の容易さと便宜性を示すといえる。

## 2.2.4 冷炎可燃領域の拡大

### 輻射熱損失の影響

上記の計算においては、式 2.3 における熱輻射損失の項  $\dot{q}_r$  を無視したが、輻射の影響を考慮した場合に、熱損失による火炎温度低下によって *S*-curve の形が変化することが知られている [45, 46, 68]。輻射による熱損失の項は、プランクの法則から誘導されるステファン・ボルツマンの法則（Stefan-Boltzmann's law）により、次のように書ける [68]。

$$\dot{q}_r = -4K_p\sigma(T^4 - T_\infty^4) \quad (2.11)$$

ここで、 $\sigma$  と  $T_\infty$  は、それぞれステファン・ボルツマン定数、無限遠方における温度である。CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CH<sub>4</sub> の 4 つの化学種による輻射が支配的であると仮定すると [75, 68]、混合物のプランク平均吸収係数（Planck mean absorption coefficient） $K_p$  は、各化学種におけ

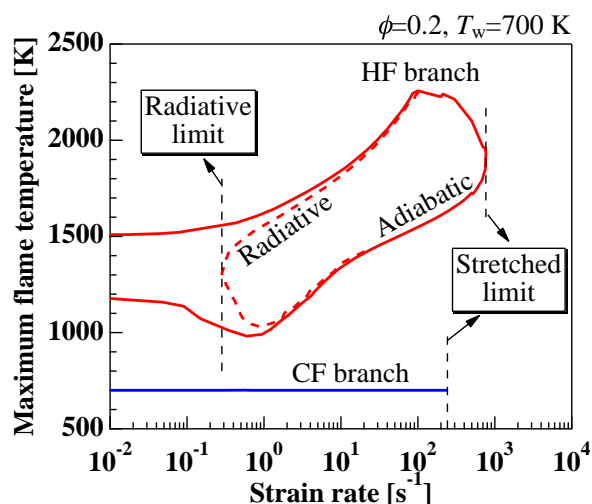


Fig 2.11 Modification of the S-curve by considering radiative heat loss effects.

る係数  $k_i$  と分圧  $P_i$  を用いて次式より与えられる。

$$K_p = \sum_i P_i k_i \quad (i = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CH}_4) \quad (2.12)$$

また,  $k_i$  は, フィッティング係数  $A_{ij}$  を用いて, 次のような温度に関する 5 次の多項式で表される [68] .

$$k_i = \sum_{j=0}^5 A_{ij} T^j \quad (2.13)$$

図 2.8 に示した壁面温度 700 K, 当量比 0.2 の条件における S-curve の計算に対して, 輻射による熱損失の影響を考慮した計算結果を, 図 2.11 に示す. 冷炎はその火炎温度が比較的に低いことにより, 輻射の影響をほとんど受けていないものの, 熱炎ブランチは低伸長率領域において火炎温度が低下し, 半島状のブランチが島状に異変する. この結果は, 本研究で用いた S-curve 計算用コードの本となる, メタン・空気予混合気の対向流双火炎 (Twin flame) に関する Ju ら [68] の結果とも一致する.

図 2.11 の結果は, 熱炎に対しては, 高伸長率領域で現れる火炎伸長による可燃限界 (Stretched limit) とともに, 低伸長率領域で輻射熱損失による下限 (Radiative limit) が存在することを示唆する. すなわち, 輻射の影響を考慮しない場合には, 例えば 0.1 の伸長率の条件で冷炎と熱炎両方とも存在し得るが, その影響を考慮した際には, 冷炎のみが存在可能となる. 火炎が熱炎の輻射熱ロスによる消炎後冷炎として燃え続ける結果は, 序論で紹介した微重力における燃焼実験の結果とも類似しており, 冷炎の可燃領域が熱炎よりも広くなり

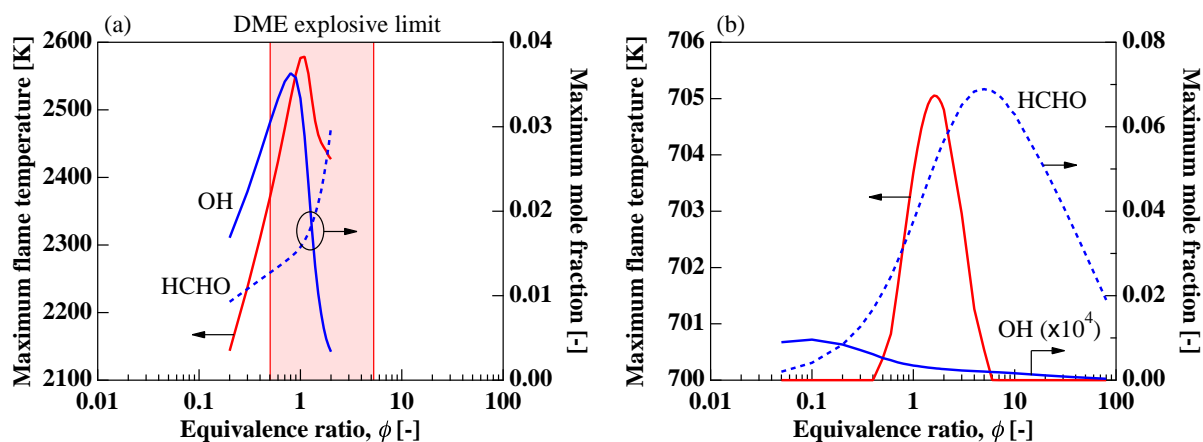


Fig 2.12 Maximum flame temperature and HCHO/OH mole fractions for (a) hot and (b) cool flames as a function of the equivalence ratio.

得ることを示唆する。

### 当量比の影響

700 K の壁面温度，50 cm/s のノズル出口流速の条件下で当量比を変化させながら，熱炎と冷炎の火炎温度と OH/HCHO 濃度分布を計算した結果を図 2.12 に示す．反応モデルとしては，栗本らのモデルを用いた．熱炎の場合，DME の爆発限界である 3.4~27% [76] に相当する当量比範囲の近傍のみで火炎が存在できる．化学量論燃焼 (Stoichiometric combustion) の  $\phi = 1$  の付近で火炎温度が最大となり，希薄・過濃燃焼になるにつれ火炎温度が急激に低下し，極めて偏った条件下では消炎してしまう．しかし，冷炎の場合は，極めて低いあるいは高い当量比条件下において，火炎の温度が壁面の温度より低くなるものの，低温酸化反応が進行するため火炎として維持される．すなわち，当量比の観点から冷炎の可燃領域が熱炎よりも広くなる結果が得られた．

## 2.3 二次元軸対称数値解析

### 2.3.1 解析手法

1次元解析で得られた冷炎形成の条件において冷炎の空間的な分布をより詳しく調べるため，軸対称2次元解析を行った．図 2.13 に，Pointwise ソフトウェアを用いて作成した2次元計算領域を示す．中心軸から半径方向の 40 mm までの四角の区間を半径方向 70 分割，軸方向に 40 分割したが，流れ場が急激に変化すると判断される位置でより密なメッシュ構造

を作った．また，後述するノズルの収縮部も計算領域に含めることで，ノズル出口における流速分布を模擬できるようにした．ただし，計算負荷を軽減するため，ノズル内部での流れは非反応流とし， $40 \times 15 \text{ mm}^2$  の領域のみで燃焼反応が起こり得ると仮定した．ノズルの入口では速度一定の一様流れの条件とし，ノズル出口における平均流速 ( $v_o$ ) が目標速度になるように入口流速を定めた．壁面における境界条件は 1 次元解析と同様，滑りなし，温度一定，化学種勾配ゼロとし，時間的な変化を考しない定常解析を行った．

上記の条件における 2 次元数値解析を行うため，商用 CFD (Computational Fluid Dynamics) ソフトウェアの ANSYS Fluent 18.0 を用いた．解析における圧力・速度カップリングや，運動量，化学種，エネルギーなどに関する各種解析手法を，表 2.2 にまとめて示す．

### 2.3.2 冷炎の空間的分布

図 2.14 に，壁面温度 700 K，当量比 0.2，ノズル出口平均流速 50 cm/s の条件で，栗本らの反応モデルを用いて行った 2 次元解析から得られた冷炎の温度と HCHO 濃度分布を示す．まず，温度分布に関しては，最高温度が 700 K を超えないものの，非反応流の計算結果と比

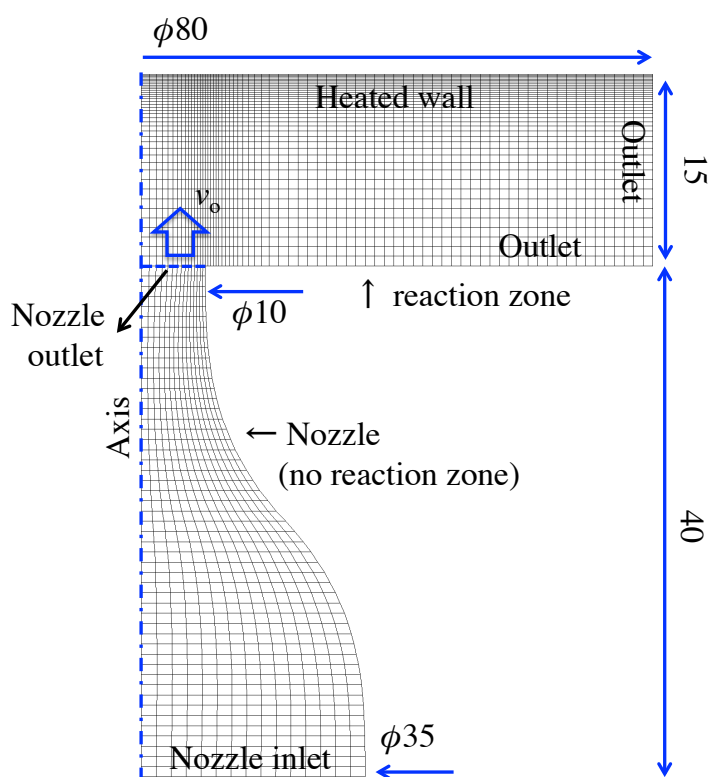


Fig 2.13 Design of the two dimensional calculation domain with the mesh.



Table 2.2 Applied schemes in the 2-D simulation using Fluent software.

Discretization	Item	Scheme
Temporal	Pressure-velocity coupling	SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equation)
Spatial	Gradient	Least squares cell-based
Spatial	Pressure	Second-order
Spatial	Momentum	Second-order upwind
Spatial	Energy	Second-order upwind
Spatial	Species	Second-order upwind

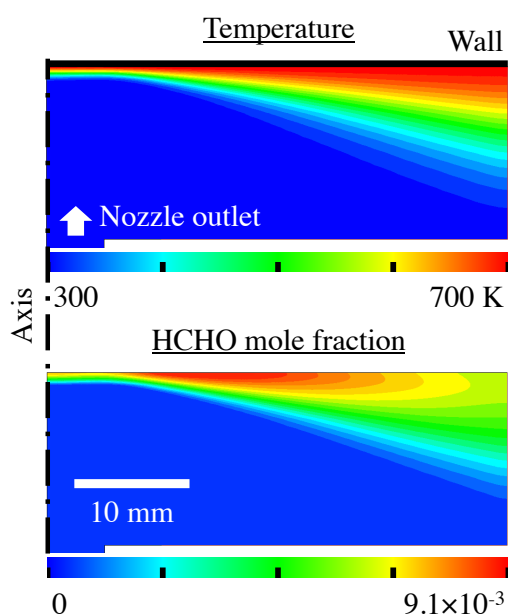
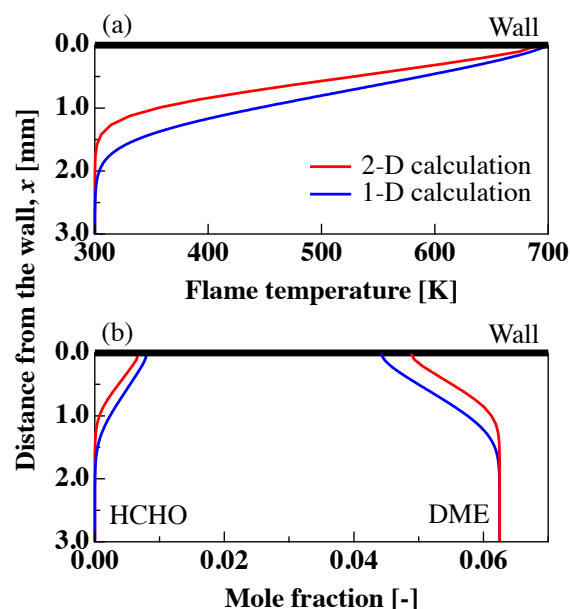
Fig 2.14 Two dimensional distribution of the temperature and HCHO mole fraction calculated with Kurimoto *et al.* model.

Fig 2.15 Comparison of the (a) flame temperature and (b) DME/HCHO mole fraction between one- and two-dimensional numerical calculation.

べ高温領域が壁垂直方向に厚くなり、冷炎の形成による発熱反応が起こることを示唆する。また、低温酸化反応の特徴的な生成物である HCHO が壁面に沿って存在する。従って、上記の条件において冷炎が安定化することが、2次元解析においても確認できた。

2次元数値解析の結果から中心軸における分布を取り出し、1次元解析の結果との比較を



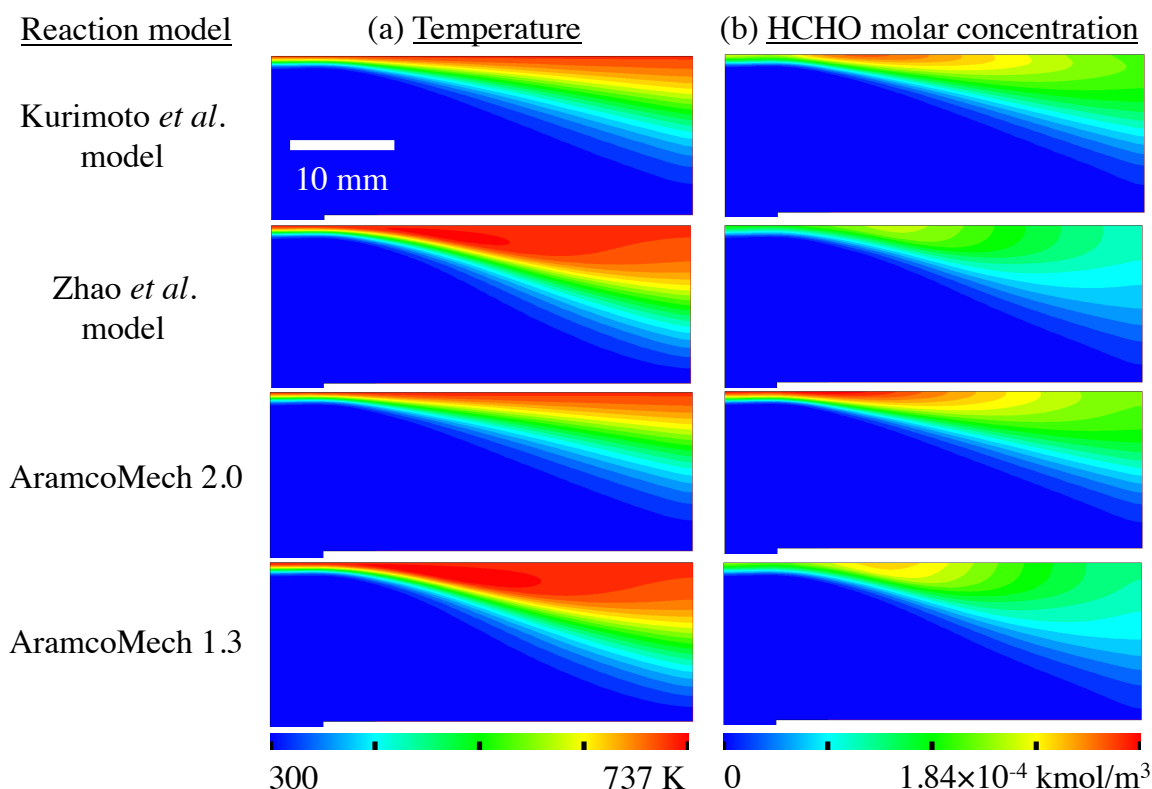


Fig 2.16 Comparison of the (a) flame temperature and (b) HCHO concentration calculated with 4 different reaction models at  $\phi=0.2$  and  $v_o=50$  cm/s.

行った．ただし，2次元解析ではノズル出口における流速分布が円錐台状になるため，中心軸での流速は平均流速の 50 cm/s より多少速い．そこで，1次元解析においても入口流速を 65 cm/s と変更し，比較を行った．図 2.15 に，温度及び DME と HCHO のモル分率の軸方向分布を示す．2次元解析結果に比べ，1次元解析結果では燃料の消費量が多く見積もられており，その分 HCHO の生成量と火炎温度も多少過大評価される結果を得た．この差は，中心軸と垂直な半径方向への物質輸送の考慮の有無に起因すると考えられる．しかし，2つの結果の全般的な傾向は定性的によく一致しており，1次元解析のみによる火炎の空間的な分布の把握には限界があるものの，着火や消炎あるいは冷炎の反応性などの検討には十分有効であると言える．

### 2.3.3 モデル間の相違

図 2.16 に，4つの異なる反応モデルを用いて計算した，火炎温度と HCHO 濃度分布を比較した結果を示す．それぞれの結果は，温度とモル濃度の最大値である 737 K と

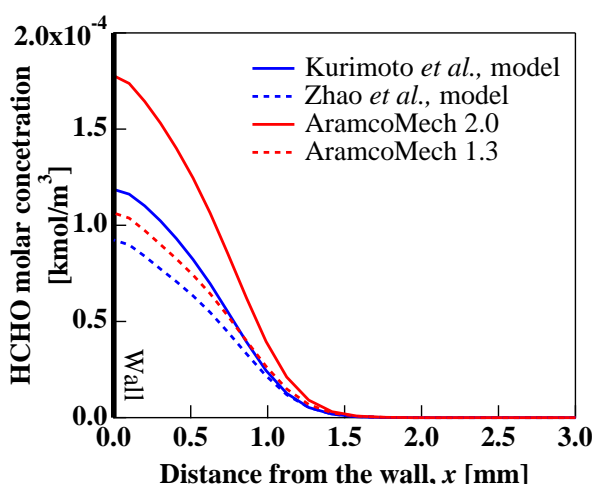


Fig 2.17 Comparison of the HCHO concentration on the center axis.

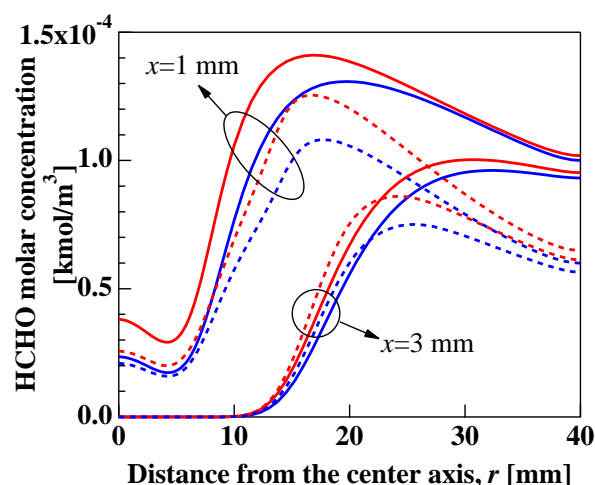


Fig 2.18 Comparison of the HCHO concentration in the radial direction at 1 and 3 mm away from the wall.

$1.84 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$  を用いて正規化した。まず，Zhao らのモデルと AramcoMech 1.3 は，火炎の最大温度を壁温の 700 K より多少高く見積もるが，栗本らのモデルと AramcoMech 2.0 による予測値は，壁温を超えない。一方，HCHO 濃度に関しては，AramcoMech 2.0 で最も発生率が高く，栗本らのモデル，AramcoMech 1.3，Zhao らのモデルの順で低く見積もる傾向を示す。低温酸化反応における HCHO のほとんどは，R2 の QOOH ラジカルの分解反応により生成されるため，一般的に低温反応性を抑えるモデルのほど，HCHO の発生率を高く見積もる傾向がある。ただし，AramcoMech 2.0 と栗本らのモデルによる予測値を比較した場合に，火炎温度と HCHO 濃度の両方の結果が AramcoMech 2.0 の方で高く見積もられる。これは，図 2.2 等にした根本的な反応経路の違いに起因しており，より正しい低温酸化反応モデルの議論に当たって重要な結果であると言える。

図 2.17 と 2.18 は，図 2.16b に示した HCHO 濃度分布の計算結果を，中心軸方向と壁面半径方向に沿って 1 次元的にプロットしたものである。前述通りに，AramcoMech 2.0 と栗本らのモデルでより多い HCHO の生成を予測してはいるが，中心軸方向の分布において，AramcoMech2.0 から見積もられる最大値は栗本らのモデルに比べて 50% 程度高い。一方，これらの 2 つのモデルの半径方向の濃度分布は，中心軸から離れた位置で最大値を取った後に緩やかに減少していく傾向を示すが，他の 2 つのモデルはより鋭い分布が得られた。また，温度分布に関しても同様な分布の特徴が見られる（図省略）。

以上の結果より，AramcoMech 2.0 と栗本らのモデルに比べ，これらの元となる Aram-

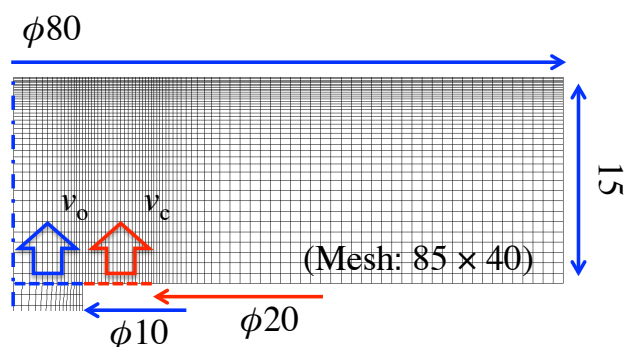


Fig 2.19 Design of the two dimensional calculation domain including an inlet for the co-flow. Note that the nozzle contraction part is not shown.

coMech 1.3 と Zhao らのモデルにおいて，より DME の低温反応性を強く見積もる傾向があり，その最大値のみならず，空間的な分布の傾向からも 4 つのモデルを 2 つのグループに分類できることが分かる．本研究では，実験から得られた冷炎の空間的な分布と上記の数値解析結果と比較することで，より正しい低温酸化反応モデルに関する議論を行う．

### 2.3.4 窒素 2 次流れの影響

図 2.13 においては，直径 10 mm の単独ノズルから噴出される DME/O<sub>2</sub> 予混合気のみを考慮した．しかし，後述する実験においては，周辺の外気が予混合気流れに与える影響を最小限に抑制するため，中心ノズルと同軸に位置した外側のノズルから窒素の 2 次流れを流す．この 2 次流れの介入による流れ場の変動に関して調べるため，図 2.3.4 に示す新たな計算領域を作成した．基本的なデザインは図 2.13 の場合と同様であるが，2 次流れと外気の境界となる  $r=10$  mm の位置でより密なメッシュ構造を有する．中心ノズルの外側の幅 5 mm の領域を入り口として設定し，50 cm/s のノズル出口平均流速  $v_o$  に対して，直接  $v_c=14$  cm/s の窒素一様流を流した．壁面温度や予混合気の当量比条件等に関しては，上記と同様である．

図 2.20 は，2 次流れの有無による速度場の変動を比較したものである．軸方向と半径方向の両方の速度成分に関して顕著な相違が現れていない．ノズル出口における軸方向の流速分布と，中心軸における流速分布を比較した結果を，図 2.21 に示す．両方の結果により，2 次流れの導入が速度場に与える影響は無視できることが判る．図 2.22a は，窒素モル分率の半径方向分布を  $x = 0 \sim 3$  mm の位置で比較したものである．中心ノズルのみの解析においても，反応物と生成物の占める領域以外は窒素で充満されるような設定をしたため，本質的な相違は，窒素流れの速度成分のみに起因するといえる．解析結果は，壁面から離れていくほど，2 次流れを流した場合の窒素濃度が増加する傾向を示す．特に， $r > 10$  mm の下流

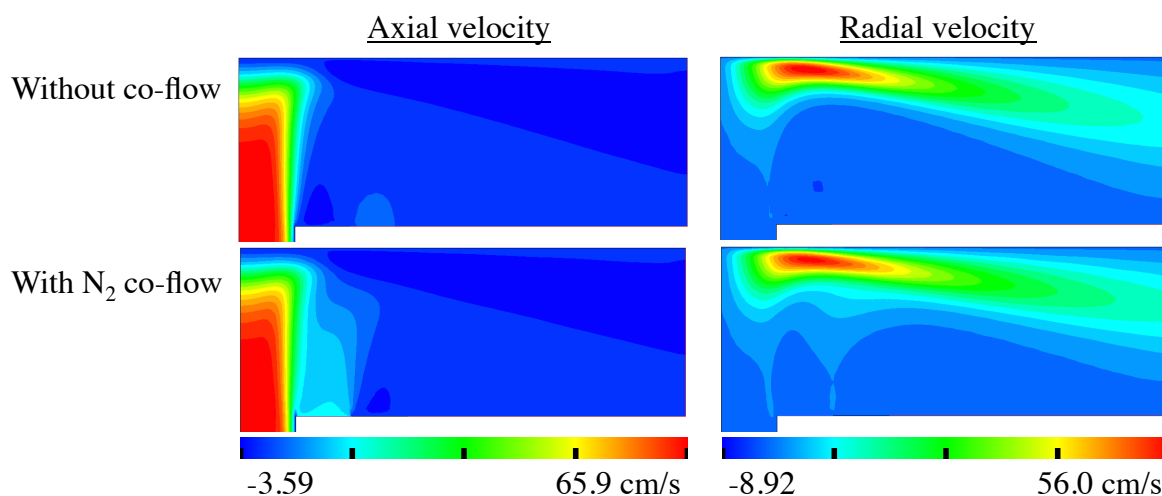


Fig 2.20 Axial and radial velocity profiles compared between flow fields with and without the co-flow.

側で 20~30% 程度高くなる結果を得た。同様な位置において当量比を計算した結果を、図 2.22b に示す。 $r > 20$  mm の下流側では 2 倍に達する相違が見られるが、中心軸近傍の  $r < 10$  mm ではほとんど影響しない。

従って、 $x < 3$  mm の壁面近傍と  $r < 10$  mm の中心軸近傍の計算領域において、解析上の 2 次窒素流れの考慮が速度場や濃度場に与える影響は、無視できるほど小さい。実際、燃烧反応が主にこの領域で完了することを考慮すれば、全領域における生成物の分布や熱発生に及ぼす影響もあまり大きくないと予想される。図 2.23 に、HCHO 濃度と温度分布の解析結果を示す。前述のように、これらの分布は下流側においても 2 次流れの影響をあまり受けていないことが判る。従って、今後の議論においては、中心ノズルのみを考慮した解析結果を用いる。

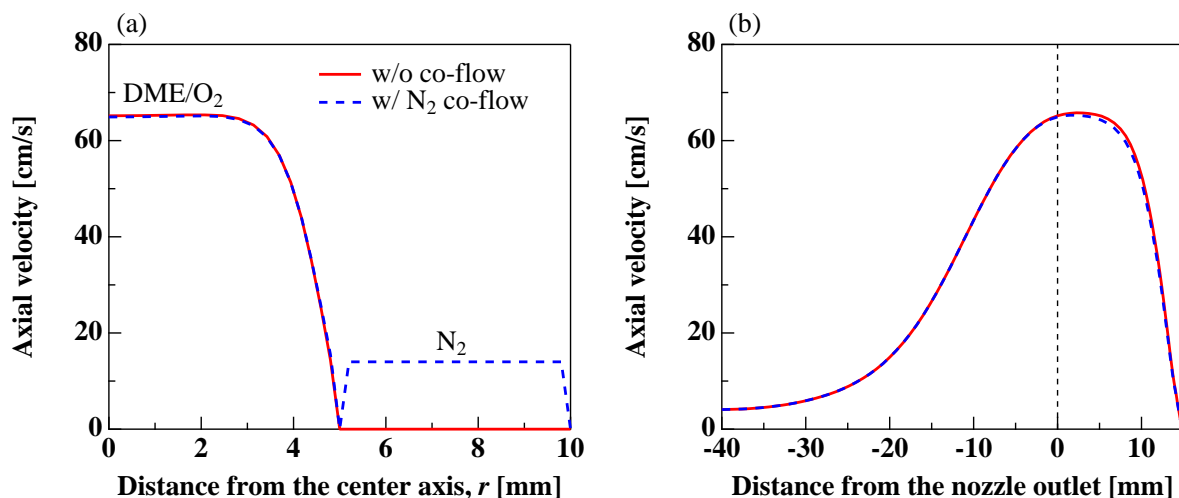


Fig 2.21 Comparison of the axial velocity profile at the (a) nozzle exit and (b) center axis.

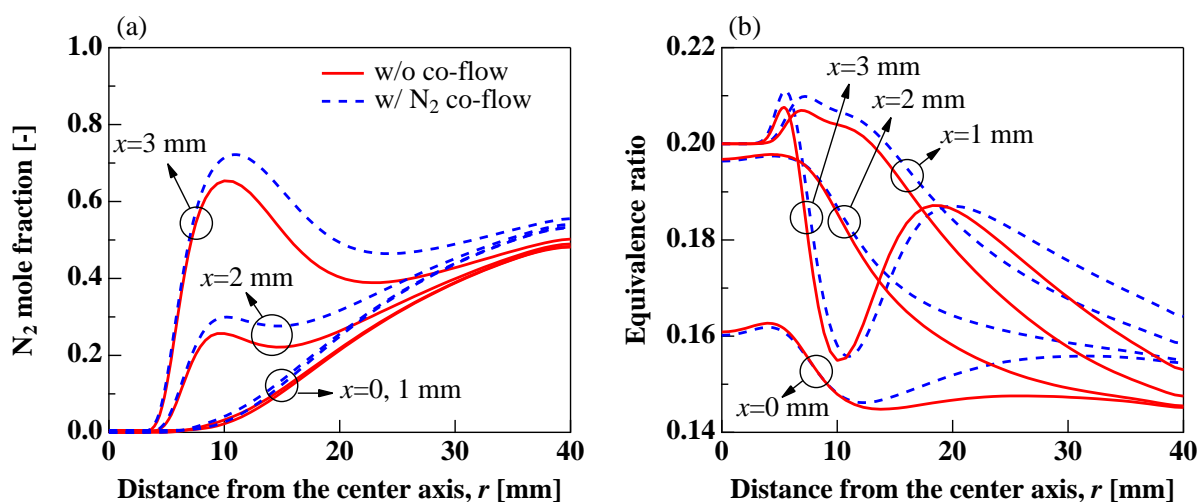


Fig 2.22 Comparison of the (a) N<sub>2</sub> mole fraction and (b) equivalence ratio 0-3 mm away from the wall.

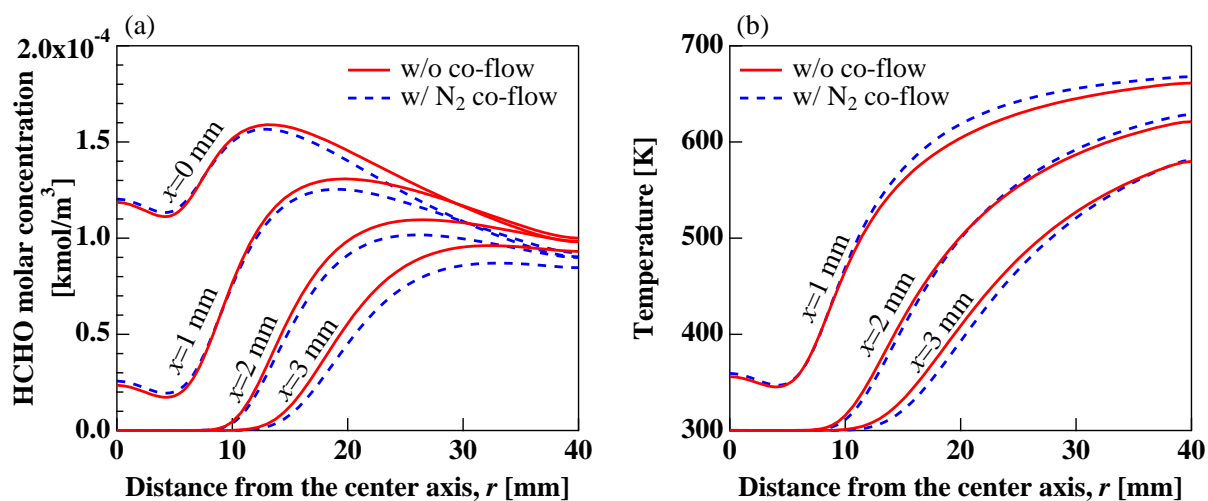


Fig 2.23 Comparison of the (a) HCHO concentration and (b) temperature distribution 0-3 mm away from the wall.

## 2.4 本章のまとめ

衝突流の中心軸のみを考慮した1次元数値解析を用いて、壁面により安定化される冷炎の形成条件を検討した。また、1次元解析により定められた条件 ( $\phi=0.2$ ,  $v_o=50$  cm/s,  $T_w=700$  K) 下で2次元軸対称解析を行い、以下の結論を得た。

- 1000 K 以下の比較的に低い火炎温度を持つ DME 冷炎が、幅広い伸長率の領域で存在可能である。
- 壁面温度の上昇と予混合気当量比の減少に伴って、S-curve の冷炎ブランチが高伸長率領域にストレッチされ、一般的に極値となる冷炎消炎点が曲線の終点として現れる。
- 低温酸化反応を抑えたモデルでは、低い当量比条件において熱炎と冷炎ブランチの分離が起こり、高温着火点が消失されることにより、冷炎ブランチが低伸長率領域にストレッチされる。
- 反応モデルによって値に違いがあるものの、壁面温度 700 K、当量比条件 0.2 において、壁面における温度勾配がゼロとなる van't Hoff 点が現れ、この点から高伸長率領域に存在する消炎点の間で、最高火炎温度が壁温より低くなる。この区間は、冷炎が確実に着火する条件とみなせる。
- 輻射による熱損失の影響を考慮した場合、熱炎ブランチは低伸長率領域において下限を示し、冷炎の存在領域が熱炎を超える可能性を示した。
- 熱炎が安定に存在しない極めて過濃あるいは希薄な当量比条件における、冷炎の存在可能性を示した。
- $\phi=0.2$ ,  $v_o=50$  cm/s,  $T_w=700$  K の条件における2次元数値解析において、最高火炎温度が壁温程度となる冷炎の発生を確認した。中心軸における計算結果は1次元解析結果と定量的に一致する傾向を示す。
- 反応モデルによって火炎温度や HCHO 濃度分布の予測値にばらつきが存在するもの

の，定性的に類似した冷炎の分布を示す．

# 第3章

## 冷炎安定化のための 実験系の構築と検証



## 3.1 実験系の構成

### 3.1.1 ノズルバーナの設計

ノズル出口において一様な速度分布を形成するためには，収縮ノズルを導入する必要がある．ノズル入口と出口の半径を，それぞれ  $r_i$ ,  $r_o$  とするノズルの収縮率は，以下のように入口と出口の面積比として定義される．

$$c = \left( \frac{r_i}{r_o} \right)^2 \quad (3.1)$$

図 3.1 に示す，ノズル長さ  $L$ ，接続点の位置  $z_i$  の収縮ノズルの適正な形状は，以下の 3 次曲線として表現することができる [77]．

$$\begin{cases} \frac{r(z)}{r_i} = \frac{r_o}{r_i} - \left( \frac{r_o}{r_i} - 1 \right) \frac{(z/L)^3}{(z_i/L)^2} & \text{at } 0 \leq z \leq z_i \\ \frac{r(z)}{r_i} = 1 + \left( \frac{r_o}{r_i} - 1 \right) \frac{(1 - z/L)^3}{(1 - z_i/L)^2} & \text{at } z_i \leq z \leq L \end{cases} \quad (3.2)$$

収縮率とノズル出口における乱れ強さの減少率との関係は，次式より与えられる [77]．

$$\frac{U'_o/U_o}{U'_i/U_i} = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\mu_c + 2\nu_c}{3}} \quad (3.3)$$

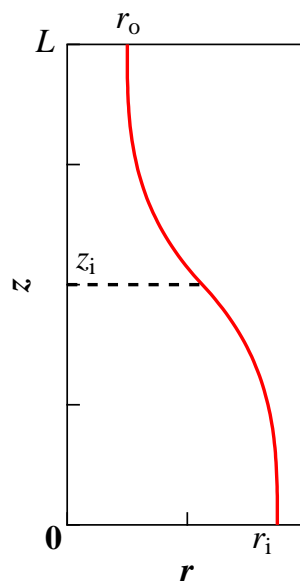


Fig 3.1 Outline of the contraction nozzle.

Table 3.1 Parameters for the designed contraction nozzle.

Parameter	Value
Inlet diameter, $d_i$	35 mm
Outlet diameter, $d_o$	10 mm
Nozzle length, $L$	40 mm
Connecting position, $z_i$	20 mm

ここで、 $\mu_c$  と  $\nu_c$  は、それぞれ流速変動の軸方向成分の自乗比、放射方向成分の自乗比であり、例えば、Prandtl による関係、 $\mu_c = 1/c^2$ 、 $\nu_c = c$  等が用いられる。収縮率を 12 とした場合、約 8 割の乱れの減少が期待できるが、収縮率のみを増加させても乱れの抑制に限界がある。そこで、本研究では収縮率を 12 と定め、表 3.1 に示すようなパラメータを有するノズルを設計した。

実際の実験において、本ノズルから燃料と酸化剤の予混合気を噴出させるが、その供給を十字の 4 方向から行うことで、空間的な偏りの最小化を図った。収縮ノズル上流の整流部では、六角形ハニカムを設置し、大きなスケールの乱れを抑えた。ハニカムは、流れ方向の長さがセル長の 6~8 倍になるように選定するのが一般的であるため [77, 78]、セル長 3 mm、長さ 10 mm、箔厚 30  $\mu\text{m}$  のアルミハニカム (AL1/8-5052-.001N、鈴英株式会社) 2 枚を上下に重ねた。さらに、ノズル収縮部の前に、線形 0.2 mm、開き目 0.858 mm、メッシュ 24 のステンレス平織金網 (石川金網株式会社) 2 枚を 10 mm 間隔で設置することで、速度乱れの低減と、非一様な速度成分の減衰を図った。

一方、主流周りの外気による擾乱を抑制するため、ノズルを同軸とし、外側ノズルから窒素を流して燃焼場を安定化させた。外側ノズルの出口直径は 20 mm とした。本研究で設計したバーナの断面図を、図 3.2 に示す。各パーツの詳細形状に関しては、付録の図面を参照されたい。実際に製作を完了したノズルバーナの写真を、図 3.3 に示す。

### 3.1.2 加熱壁面の設計

#### 設計方針

前章で述べた 2 次元数値解析結果は、ノズル中心軸から半径方向に 30 mm 程度離れた位置で冷炎の温度や濃度分布が特徴的な分布を示す。従って、少なくとも直径 60 mm 程度の面内においては、加熱壁面が一定な温度分布を維持する必要がある。一方、壁面の縁部にお

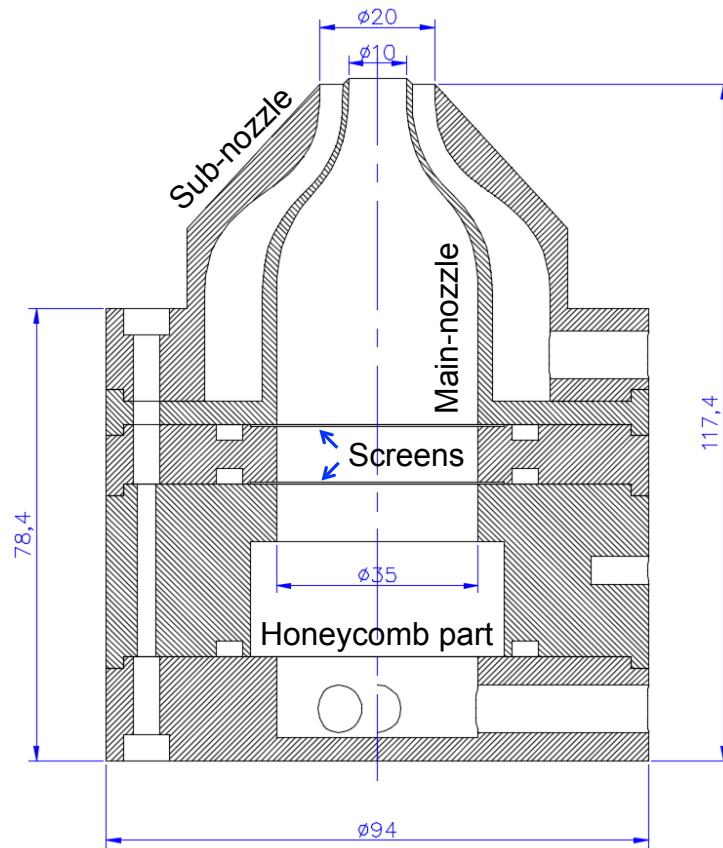


Fig 3.2 Cross section of the designed nozzle burner consisting of 5 parts.

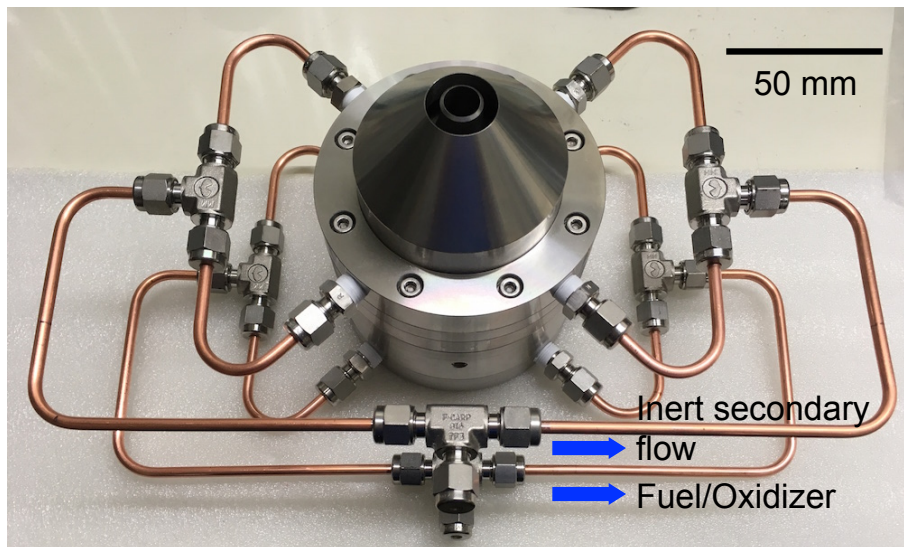


Fig 3.3 Photograph of the assembled nozzle burner with the gas introducing parts.

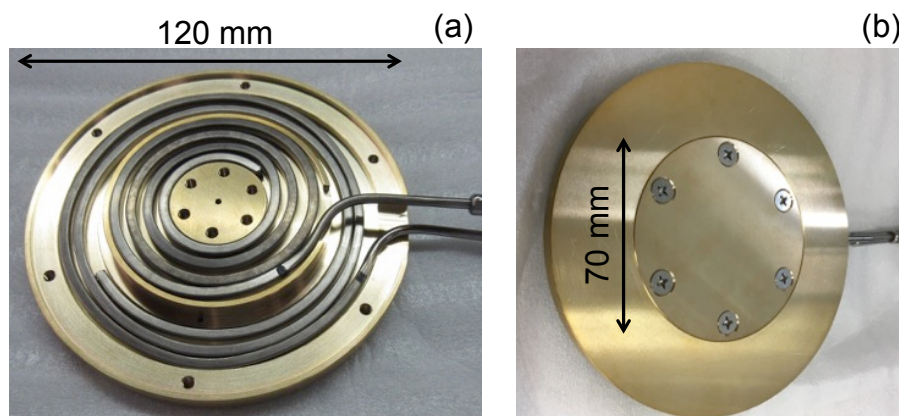


Fig 3.4 Photograph of the heating plate before completely assembled with (a) two spirally-wired heaters and (b) a separable brass disk plate.

いて常温の空気との接触による急激な温度の低下のみならず，流体力学的な観点からも流れが不安定になる可能性が高いため，観察領域よりも十分大きな直径を持つ壁面として設計する必要がある．そこで，直径 70 mm 内部の領域を加熱するためのメインのヒータと共に，外側における温度低下を防止するための補助のヒータを設けることで，一定な温度分布の形成を図った．具体的には，一辺 3.4 mm の四角断面を持つ長さ 600 mm のヒータ（ワイヤヒータ U-3 (SQ60)，坂口電熱）を螺旋状に巻き，内径 30 mm，外形 66 mm の溝に埋め込む．さらに，その外側に同様に螺旋状に巻きつけた長さ 700 mm のヒータ（ワイヤヒータ U-3 (SQ70)，坂口電熱）を内径 77 mm，外形 101 mm の溝に設置した．特に，メインヒータは壁表面から 10 mm だけ離すことで，表面におけるより一定な表面温度の形成を図った．図 3.4a に，ヒータを取り付けた状態での加熱壁面の様子を示す．

加熱壁面としては高い熱伝導率を有する材料が望ましいが，700 K 以上の耐熱性も同時に要求される．銅の場合，400 W/mK 程度の高い熱伝導率を有するものの，高温での酸化が激しいため，銅の 3~4 分の 1 程度の熱伝導率を有するが，銅より耐酸化性の面で優れている真鍮を選定した．前述した 2 つのヒータは，ステンレス製のカバーで押し付けることで加熱壁面と固定した．一方，表面温度のモニタリングのため，加熱壁面の中心と中心から半径方向に 35 mm だけ離れた位置に，表面から 1 mm までの深さまでに直径 1.8 mm の穴を掘り，2 個の K タイプのシース型熱電対（T-35 K 1.6×100 接地 T35161，坂口電熱）を差し込んだ．メインヒータと中心の熱電対，補助ヒータと外側の熱電対は，2 台の自動温度調整器（SBX-303，坂口電熱）にそれぞれ接続され，PID 制御により壁面の一定な温度維持を図った．

一方，図 3.4b に示すように，加熱壁面から直径 70 mm，厚さ 3 mm の円板が脱着できる

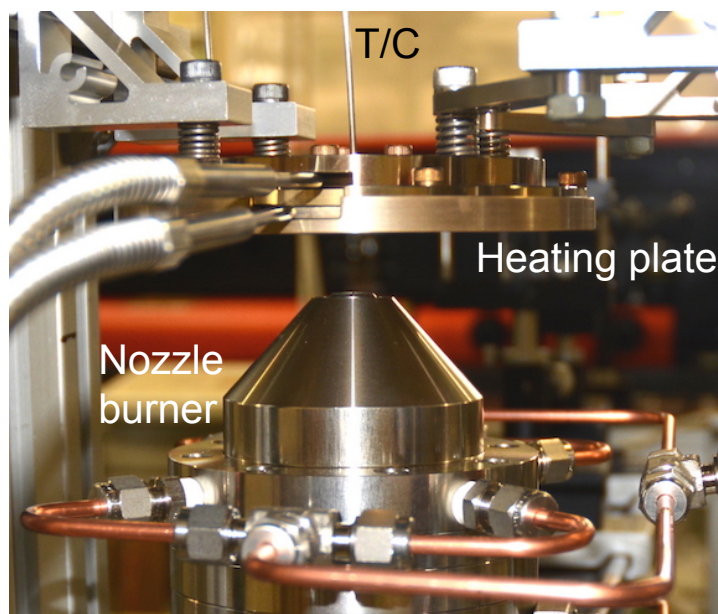


Fig 3.5 Photograph of the completely assemble nozzle burner and the heating plate.

ように設計し，円板の表面に多様な材料の薄膜を蒸着することで，化学的な境界条件の変更を可能とした．まずは，壁面による化学的な干渉効果を抑えるため，不活性な材料として判断される  $\text{SiO}_2$  を蒸着した．本論文では，特に記述しない限り  $\text{SiO}_2$  表面における実験結果とする．ノズルバーナとノズル出口から 15 mm 離れた位置に固定された加熱壁面の写真を，図 3.5 に示す．

#### 表面温度分布測定

壁面加熱時の表面温度の均一性を確かめるために，壁面の中心部約 30 mm 角のところに放射率 ( $\varepsilon$ ) 0.94 の耐熱型黒体塗料を塗布し，サーモグラフィを用いて表面温度分布の測定を行った．図 3.6 に，熱電対の指示温度と放射率補正前後のサーモグラフィによる測定値を比較した結果を示す．700 K までの壁面温度に対して，円板中心部において  $\pm 3$  K 以下（信頼空間 95%）のばらつきが得られ，十分均一な温度分布が形成されたことが確認できた．

#### 3.1.3 ガスの導入

酸素（純度 99.5%）と窒素（純度 99.5%）は高圧ガスとして，DME（純度 99.9%）は液化ガスとして供給した．供給圧力は，圧力調整器を用いて 0.1 MPa となるように減圧した．それぞれの流量は，3 台のマスフローコントローラ（ $\text{O}_2, \text{N}_2$ : Model5100 / DME: Model3660，



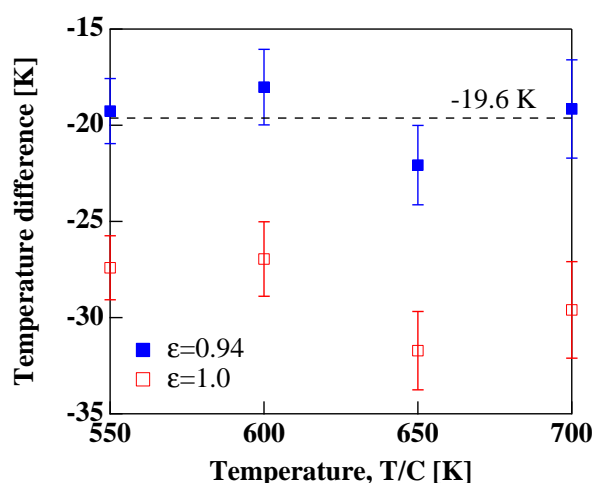


Fig 3.6 Temperature difference between the measured results with a thermocouple at 1 mm away from the wall and with thermography.

KOFLOC)を用いて制御した。DME と酸素の予混合気に関しては、逆火を防止するために、 $40\ \mu\text{m}$  のメッシュを有するフィルタ (SS-4F-40, Swagelok) を通してノズル側に供給した。

## 3.2 ノズル出口における流速測定

### 3.2.1 LDV 測定システム

レーザドップラ流速計 (Laser Doppler Velocimetry, LDV) を用いて、ノズル出口における流速測定を行った。LDV は、光路差を持つ 2 本のレーザ光により作られる干渉縞にをシード粒子が通過する際に生じる散乱光を用いて流速を測定する技術であり、非接触型の流速測定法として幅広く用いられている [79]。図 3.7 に、本研究で構築した LDV 測定システムの概略図を示す。測定体積を  $100 \times 150\ \mu\text{m}^2$  とする、2次元 LDV 装置 (2D miniLDV, MSE) を用いた。直径  $1.2 \pm 0.2\ \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  粒子を窒素のキャリアガスで吹き飛ばすことでシード粒子を供給し、粒子中の水分による凝集を防ぐため、粒子供給源を  $120\ ^\circ\text{C}$  の温度での加熱かつ、 $600\ \text{rpm}$  のスピードでの攪拌を行った。測定流量条件を、表 3.2 に示す。レーザの焦点をノズル奥行きを中心に合わせ、ノズル先端から軸方向に約  $1\ \text{mm}$  離れた位置における流速分布を調べた。ノズル中心側では  $0.5\ \text{mm}$  の間隔でトラバースし、流速の変化の激しいノズル縁の付近では、 $0.2\ \text{mm}$  間隔で測定を行った。

Table 3.2 Parameters for flow velocity measurements.

Condition	#1	#2
Carrier gas flow rate	2 SLM	2.5 SLM
Estimated mean velocity	42.4 cm/s	53.1 cm/s
Reynolds number	300	380

### 3.2.2 流速測定結果

ノズル軸方向の流速測定結果の例として、ノズル中心付近において得られた瞬時流速のヒストグラムを、図 3.8 に示す。ガウス分布に近い流速の分布が得られており、平均流速と標準偏差は、それぞれ 69.4, 1.15 cm/s である。本計測での平均流速の不確かさは、95% の信頼空間に対して約 3% 以内であることが確認できた。図 3.9 に、表 3.2 に示した条件下における測定結果を示す。同条件下で行われた 2 次元数値解析により得られた結果と一致する流速分布が得られており、本研究で設計・製作したノズルバーナの健全性を、流速の観点で十

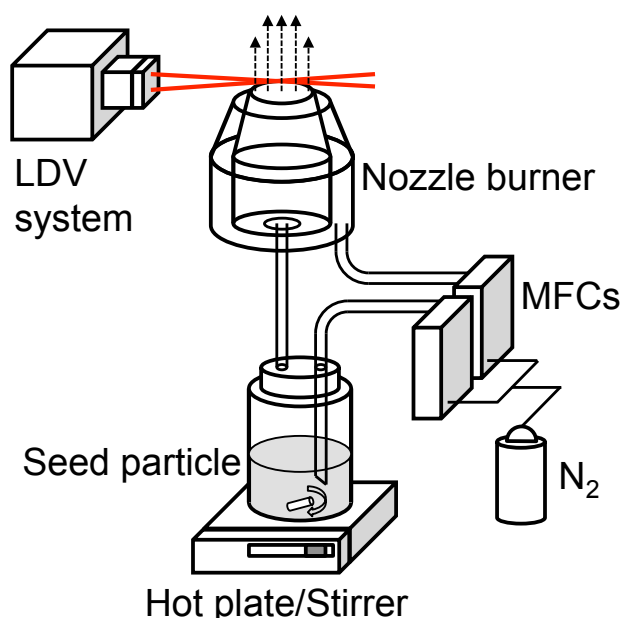


Fig 3.7 Schematic of the LDV system to measure velocity profiles at the nozzle outlet. Seed particles simultaneously stirred and heated were blown by the flow rate-controlled nitrogen gas, and then introduced to the nozzle.

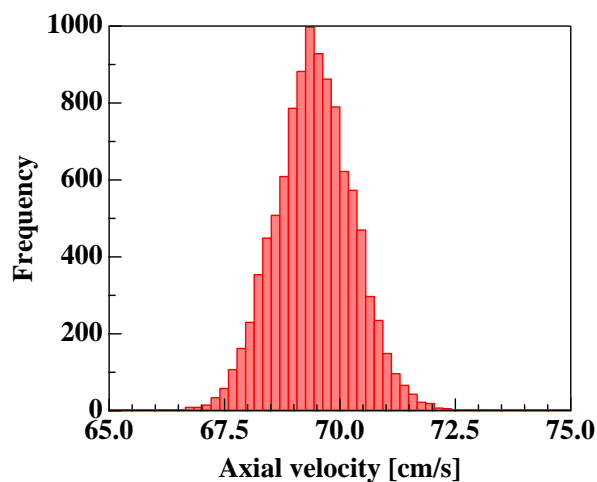


Fig 3.8 Example of the measured axial velocity histogram under condition 2.

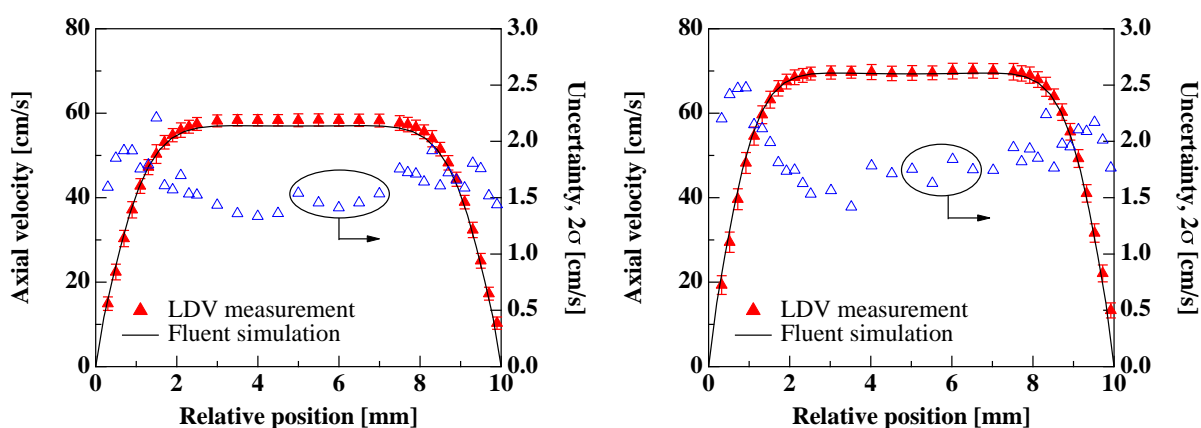


Fig 3.9 Axial velocity profile measurement results. The left and right are corresponding to the condition 1 and 2 in table 3.2, respectively.

分検証できたと言える。

### 3.3 噴流形状の観察

#### 3.3.1 HCHO 流れによる噴流の可視化

ノズルからの噴流の断面を、正面かつ上面から観察することで、噴流の円形度や対称性等の確認を行った。流れの可視化には、ホルマリンのパブリングにより形成された HCHO/N<sub>2</sub> 流れをシート状のレーザーで励起させることによる、HCHO-PLIF を用いるが、測定法の詳細



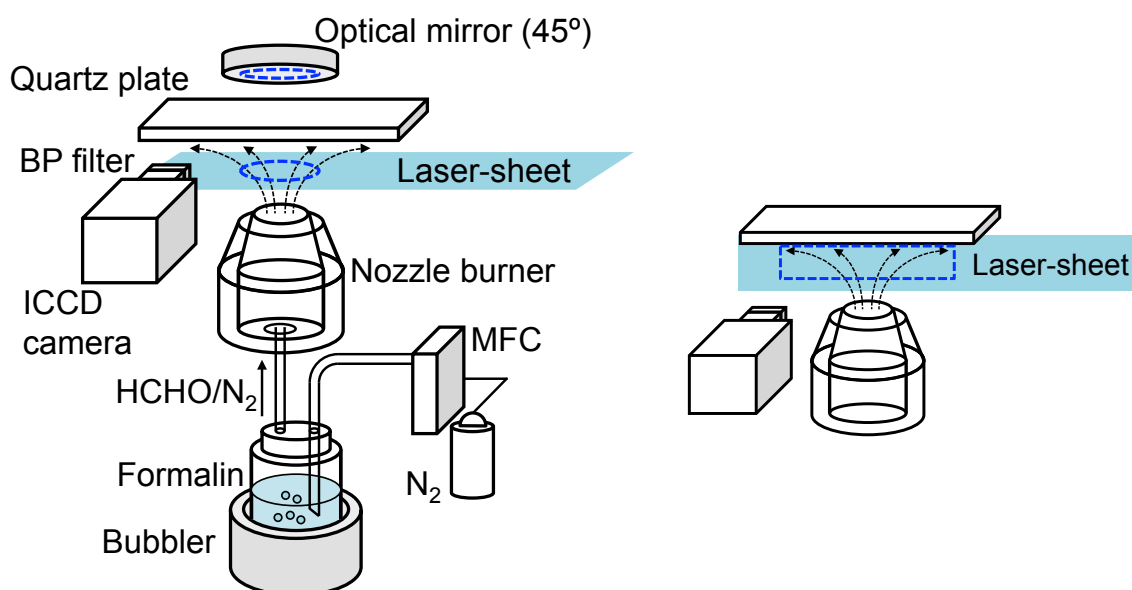


Fig 3.10 Schematics of the flow visualization system for capturing flow cross-sections from the top (left) and front (right) directions.

に関しては後述する．図 3.10 に，実験系の概略図を示す．噴流を上面から観察するために，ノズル先端から 15 mm 離れた位置に石英プレートを固定する．その上部に地面とノズル中心軸を 45 度の角度で設置された鏡を用いて蛍光を地面と水平になるよう反射させ，反射光を ICCD カメラを用いて受光する．この時，レーザシートをノズル中心軸と垂直になるようにアライメントするが，シートの幅が噴流を十分に含めるように広げた．一方，レーザシート光をノズル中心軸を通るように壁面と垂直な方向に調整し，衝突流を正面の方向からも観察した．

### 3.3.2 上面観察結果

ノズル出口から中心軸方向に 5 mm，10 mm 離れた位置での測定結果を，図 3.11 に示す．まず，連続で撮影した 100 枚の画像の平均を取り，LIF 信号の最大強度で正規化を行った．さらに，最大値の 13% 以上の強度を取るピクセルを白それ以外の場所を黒として，フィルタリングを行った．図において点線の円で表した領域が，2 次元数値計算上 HCHO の濃度が最大濃度（ノズル入口における濃度）の 13% に相当する 204 ppm となる位置であり，数値計算と実験において同様な結果が得られたことが分かる．図 3.11b2 のように，ノズルから離れた位置において上下の幅が左右より多少短くなる楕円形の形状となっているが，レー

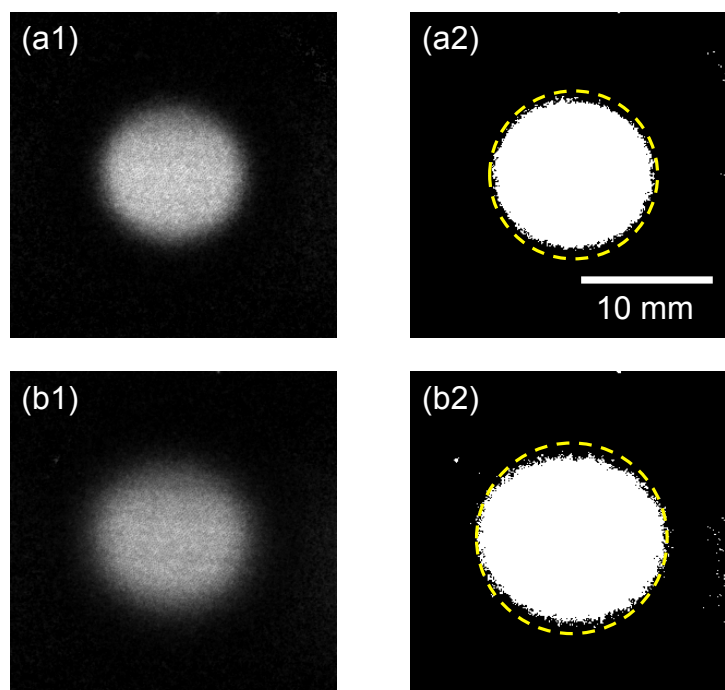


Fig 3.11 Captured image at (a) 5 mm and (b) 10 mm from the nozzle tip. The lefts are intensity-modified images after 100-shot averaged, and the rights are filtered ones.

ザシートを広げることによるレーザー強度の低下が原因として考えられる。

### 3.3.3 正面観察結果

図 3.12 は、正面からの測定結果を 2 次元数値計算結果と比較したものである。白の領域が、最大 LIF 信号強度/HCHO 濃度の 30% 以上となる領域を示している。さらにその境界をグラフ上で比較した結果を、図 3.13 に示す。壁面から離れた位置においてはレーザー強度の低下による不一致が見られているが、壁面近傍に関してはお互いの傾向が定量的に一致する結果を得た。

## 3.4 LIF による冷炎中の HCHO 濃度分布観察

### 3.4.1 LIF の原理

レーザー誘起蛍光法 (Laser-Induced Fluorescence, LIF) は、化学種の電子の準位をレーザーを用いて励起準位に励起し、電子が元の基底準位に戻る際に放出する蛍光を測定する方法である。ある化学種の準位を基底準位と励起準位からなる単純な 2 準位系として仮定すると、蛍

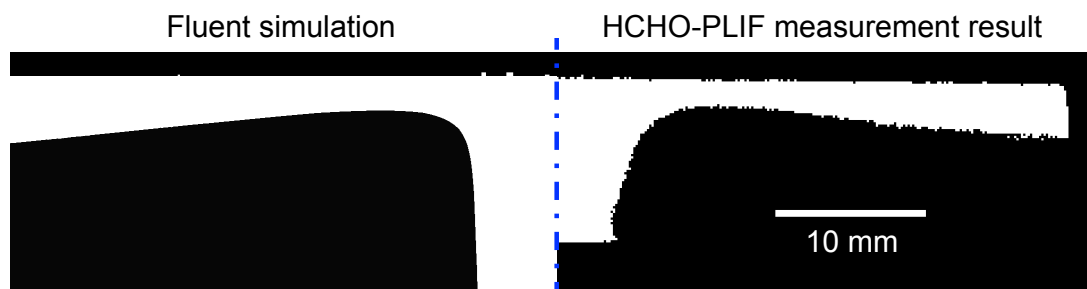


Fig 3.12 Cross-section images including the nozzle center axis observed from the front direction. Both of 2-D simulation (left) and HCHO-PLIF measurement (right) results are compared.

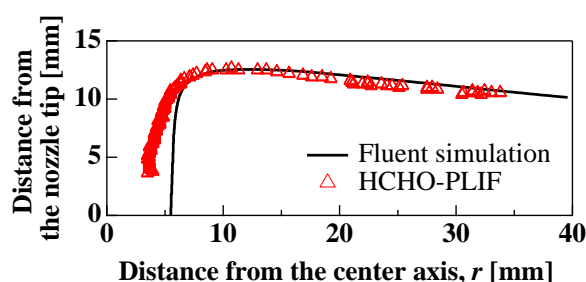


Fig 3.13 A shape of impinged flow compared between the numerical and experimental results.

光の強度は次式により与えられる [80] .

$$I_{FL} = \frac{ABI_0N_T}{c(A+Q) + 2BI_0} \quad (3.4)$$

ここで,  $A$ ,  $B$ ,  $Q$  は, それぞれアインシュタインの  $A$ ,  $B$  係数, 無放射遷移速度定数であり,  $c$  は光速,  $N_T$  は基底準位における化学種の密度,  $I_0$  は励起光の強度である. もし, 励起光の強度が高い場合には, 上式の分母の第一項が無視できるため,  $I_{FL} \sim AN_T/2$  の飽和状態となり, 蛍光の強さが励起光の強度と無関係になってしまう. 一方, 十分弱い  $I_0$  に関しては, 式 3.4 の分母の第二項が無視できるため,  $I_{FL} \propto I_0$  の関係が得られる.

### 3.4.2 HCHO-PLIF 測定システム

冷炎は, QOOH ラジカルの分解反応 ( $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OOH} = 2\text{HCHO} + \text{OH}$ ) により特徴的な HCHO の発生を伴うため, LIF を用いて HCHO の濃度分布を測定することで, その性質を調べることが可能である. HCHO 分子は,  $A^1A_2 - X^1A_1$  の電子遷移帯に相当する 270~360

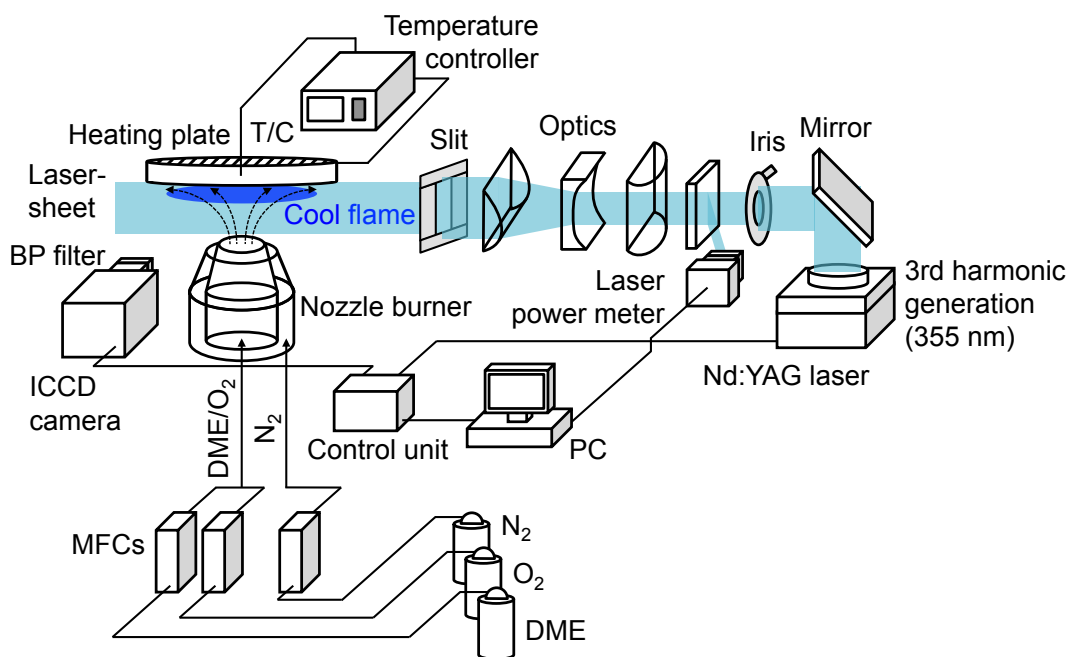


Fig 3.14 Schematic of the HCHO-PLIF measurement system.

nm の波長において幾つかの吸収帯を有し，380~470 nm の波長帯に対応する蛍光スペクトラムを持つ [81, 82, 83] .

図 3.14 に，本研究で構築した HCHO-PLIF (Planer-LIF) 測定システムの概略図を示す．中心波長 1064 nm の Nd:YAG レーザ (LPY400, Lambda Physik) を THG (Third Harmonic Generation) を用いて，波長 355 nm の第三高調波に変換する．次に，ビーム状のパルスレーザを虹彩絞りをういて円形にカットし，3 つの円筒型レンズを通してシート状のレーザに変換する．シートレーザは，スリットを通してシート面が加熱壁面と垂直に，壁面に沿って照射される．レーザをビームサンブラを通してその強度の 2% 程度だけを 90 度方向に反射させ，レーザパワー/エネルギーメータ (Nova II, Ophir) を用いてエネルギーの変化をモニタリングした．HCHO 蛍光は，中心波長 430 nm，半値全幅 40 nm のバンドパスフィルタを通して，ICCD (Intensified Charge-Coupled Device) カメラ (iStar DH340T, Andor) で撮影する．本 PLIF 測定における各種パラメータと実際のシステムの全景を，それぞれ表 3.3 と図 3.15 に示す．

Table 3.3 Parameters for the HCHO-PLIF measurement.

Parameter	Value
Laser intensity	~35 mJ/pulse
Pixel number	2048 × 512
Spatial resolution	~0.04 mm/pixel
Exposure time	100 ns

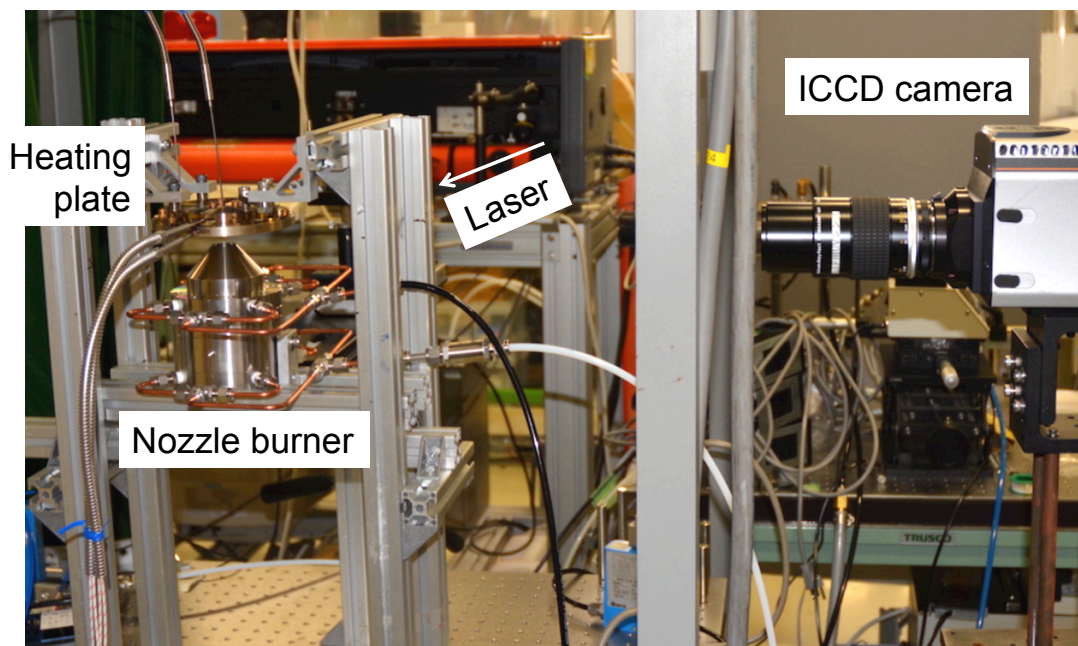


Fig 3.15 Photograph of the HCHO-PLIF measurement system.

### 3.4.3 LIF 信号強度の測定

ホルマリンのバブリングによる HCHO 流れの形成

HCHO-PLIF 測定の定量化のため、ホルマリンを窒素でバブリングさせることで HCHO/N<sub>2</sub> 流れを形成した。HCHO 水溶液における HCHO の蒸気圧は、次式より見積もることができる [84]。

$$P_{\text{HCHO}} = 2.325 \times 10^{13} \cdot X_{\text{HCHO}}^{0.905} \exp\left(-\frac{60.3 \times 10^3}{RT}\right) \quad (3.5)$$

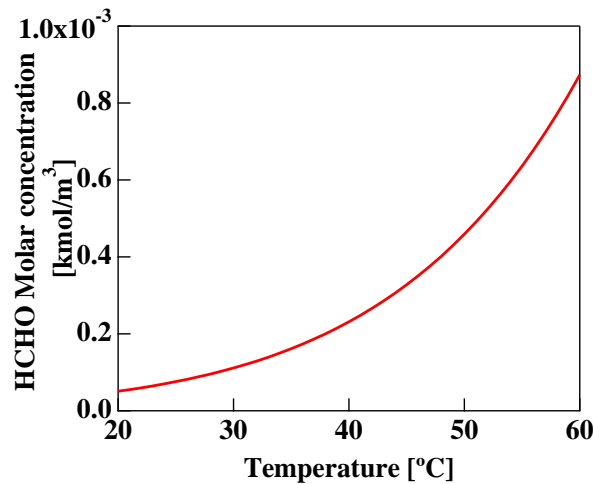


Fig 3.16 Molar concentration of the bubble HCHO versus temperature.

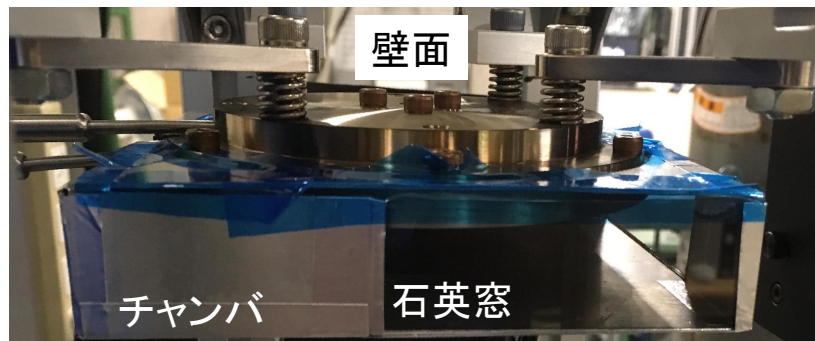


Fig 3.17 Photograph of the chamber to store the concentration-controlled HCHO.

$$= 6.88 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{7.25 \times 10^3}{T}\right) \quad (3.6)$$

ここで,  $R$  は気体定数であり, 水溶液中の HCHO のモル分率  $X_{\text{HCHO}}$  は, ホルマリンの質量分率 ( $Y_{\text{HCHO}}=37 \text{ wt\%}$ ) と  $X_{\text{HCHO}} = 1.667/Y_{\text{HCHO}} - 0.667$  の関係により求まる. 従って HCHO の蒸気圧は温度  $T$  のみの関数となり, ホルマリンのバブリングにより発生する HCHO のモル濃度の温度による変化は, 図 3.16 のような結果となる.

壁面プレートを囲む  $126 \times 126 \times 25 \text{ mm}^3$  ( $\sim 400 \text{ cc}$ ) の体積を持つチャンバ内に, 既知濃度の HCHO/N<sub>2</sub> を流すことで, 一定の濃度を保った. レーザ光と蛍光を通すためのチャンバの窓部には, 該当波長領域に対して 90% 程度の通過率が保証される合成石英スライドガラス (Labo-Slide  $26 \times 76 \times 1 \text{ mm}^3$ , 大興製作所) を用いた. 図 3.17 と 3.18 に, それぞれチャンバの写真と, 実験系の構成の概略図を示す.



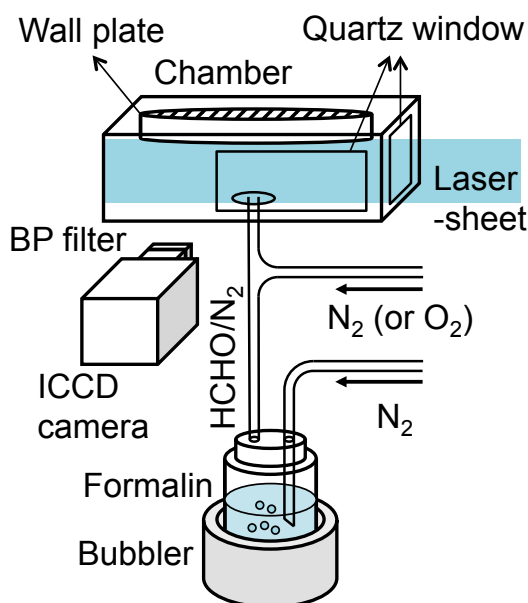


Fig 3.18 Schematic of the experimental setup to measured the LIF signal intensity and with the HCHO bubbling system.

#### LIF 信号強度の線形性

レーザ強度と LIF 信号の間関係を調べるために、レーザ発生装置におけるフラッシュランプと Q スイッチの遅延時間を調整することでレーザ強度を変化させながら (図 3.19), LIF 信号を測定した。その結果、レーザ強度と LIF 信号の間で、図 3.20 に示すような線形的な関係が得られ、35 mJ/pulse 以下のレーザ強度を用いれば、上述した飽和領域の回避が可能であることが分かった。すなわち、式 3.4 において、 $N_T$  が一定な条件における  $I_0$  と  $I_{FL}$  との比例関係を確認した。

一方、LIF 信号強度と HCHO 濃度の関係を定量化するため、HCHO/N<sub>2</sub> 流れを純 N<sub>2</sub> で希釈することで、チャンバ内における HCHO 濃度を調整した。図 3.21 に、HCHO モル濃度変化による、LIF 信号強度の最大値の変化を示す。 $I_0$  一定の条件において、 $I_{FL} \sim 5.41 \times 10^6 [\text{HCHO}]$  の関係が得られた。

#### 3.4.4 酸素分子による蛍光の消光

冷炎形成時に酸化剤として空気を用いる場合、比較的弱い低温反応性により可燃領域が厳しく制限されてしまうため、酸化剤として純酸素を利用することにした。また、本研究では、当量比が 1 よりも小さい希薄条件であり、低温酸化反応による酸素の消費量も少ないた

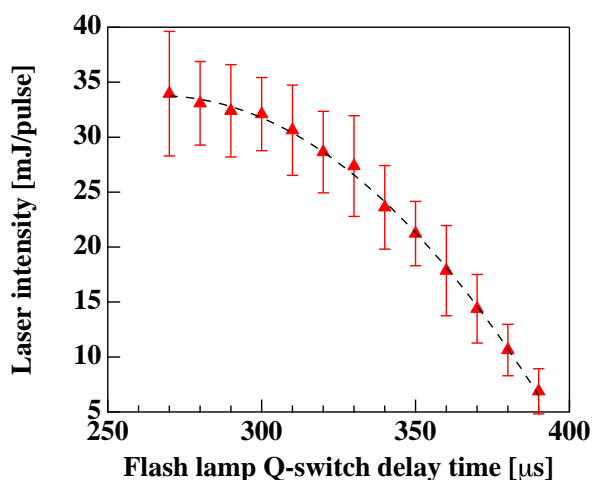


Fig 3.19 Measured laser intensity versus flash lamp Q-switch delay time in the Nd:YAG laser system.

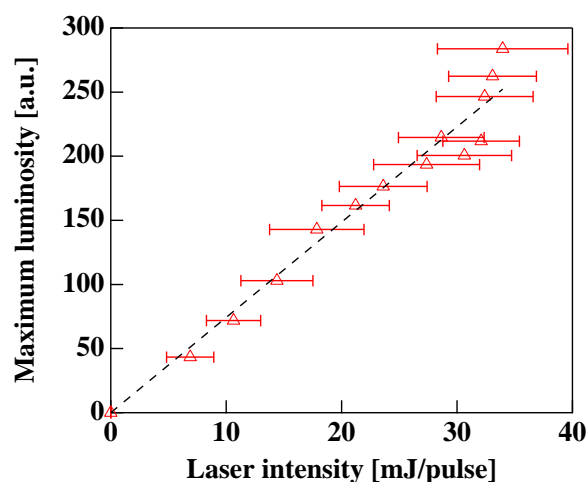


Fig 3.20 Linearity of the captured LIF intensity against the excitation laser intensity.

め、一般的な燃焼場と比べ酸素濃度が非常に高い。しかし、酸素濃度が高い場合、酸素分子が Quencher として作用し、蛍光を消光してしまう可能性がある [85, 86]。その影響を検討するため、窒素の代わりに酸素を用いて HCHO/N<sub>2</sub> 流れを希釈することで、酸素濃度による LIF 信号強度の変化を調べた。

図 3.22 は、窒素と酸素を用いてそれぞれ希釈を行った際に、測定された LIF 信号の最大値をプロットした結果である。希釈ガスの濃度が増加に伴い HCHO の濃度自体も減少するが、窒素に関しては信号低下の傾向が線形的であり、消光の効果の現れないと言えるものの、酸素希釈の場合には非線形な結果が得られた。希釈ガスの濃度と信号強度の関係は、次式で表すことができる [87, 88]。

$$\begin{cases} I_0 = \alpha(c_{total} - [N_2]) \\ I_q = \frac{\alpha(c_{total} - [O_2])}{(1 + k_q\tau_0[O_2])(1 + K_s[O_2])} \end{cases} \quad (3.7)$$

ここで、 $\alpha$  と  $c_{total}$  は、それぞれ信号の比例計数、系の総モル濃度である。一方、分母の前方の項は、Stern-Volmer 関係 [87] と呼ばれる衝突による動的な消光 (Collisional quenching) 効果を表しており、 $k_q$  と  $\tau_0$  は、それぞれ Quencher の速度定数、Quencher が存在しない時の蛍光寿命であり、二つの積  $K_d$  は Stern-Volmer 計数である。後方は、静的な消光 (Static quenching) 効果による項であり、 $K_s$  はその割合を表す計数である [88]。図 3.22 における



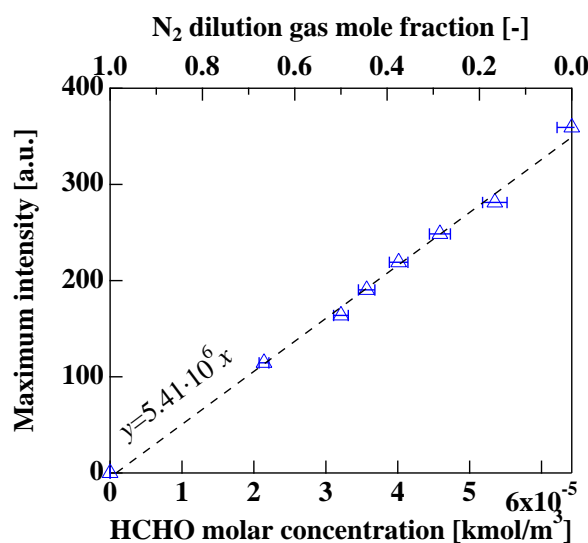


Fig 3.21 Correlation between the LIF intensity and the HCHO molar concentration controlled by adding a nitrogen dilution gas.

グラフフィッティングより， $\alpha$  は約 8500， $K_d$  と  $K_s$  は 19.6 程度と見積もることができる．

図 3.23 に，上記の結果から予想される酸素濃度による LIF 信号の強度比  $I_q/I_0$  を示す．しかし，実験で得られた HCHO 濃度分布を補正を行うためには，酸素濃度分布のデータが必要となるため，2 次元数値計算結果において事前に消光の影響を考慮することで，定量的な比較を行うことにする．図 3.24 に，壁面温度 700 K，当量比 0.2，ノズル出口平均流速 50 cm/s の条件で，Kurimoto らのモデル [51] を用いて行った数値計算結果において，壁面からそれぞれ 1 mm と 3 mm 離れた位置での HCHO の濃度分布に補正を施した例を示す．後述する実験結果と数値解析の比較に関して，同様なプロセスによる補正を行うことを前提とする．

### 3.5 温度分布測定システム

火炎の温度は，火炎の特性を表す代表的な指標であり，燃焼場に適用可能な多様な温度測定法 [89] が提案されている．本研究では，信頼性が高く広い測定可能温度幅などの長所を持つ熱電対を用いて冷炎温度分布計測を行う．図 3.25 に，温度分布測定システムの概略図を示す．素線径 0.1 mm のアルメルとクロメル素線を溶接して，直径 0.3 mm 程度の K タイプ熱電対を自作し，それぞれの素線を外径 1.2 mm，内径 0.3 mm の 2 穴式アルミナ保護管を通して，データロガー（34972A，Keysight）に接続した．

測定位置のトラバースには，2 方向の小型自動ステージ (ALS-305-CM/-301-HM，中央

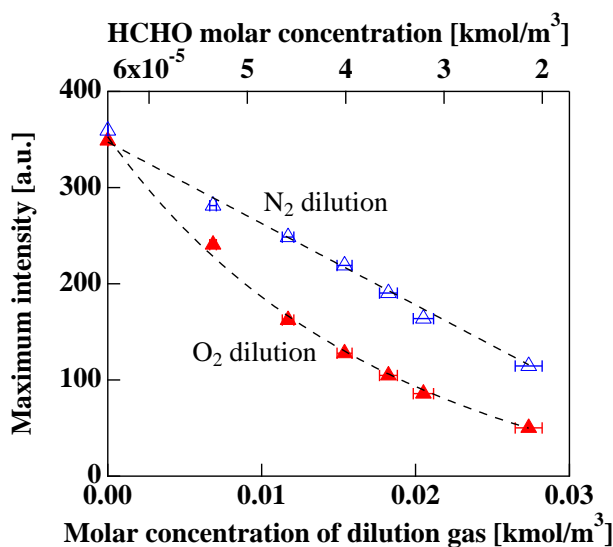


Fig 3.22 Measured maximum LIF intensity versus concentration of the dilution gas. Dashed lines corresponds to the fitted curves.

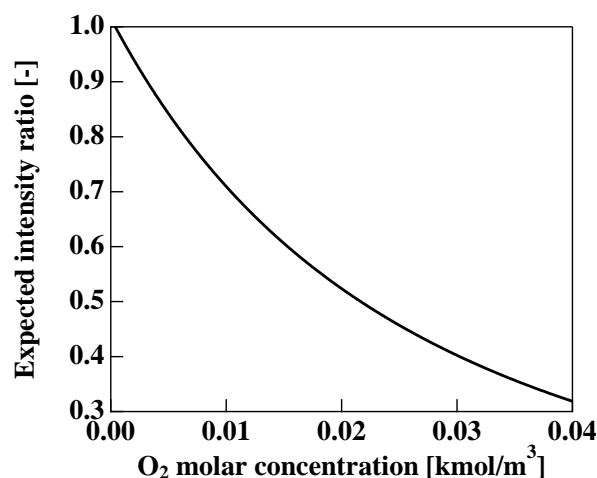


Fig 3.23 Estimated intensity decrease from the fluorescence quenching as a function of the O<sub>2</sub> quencher concentration

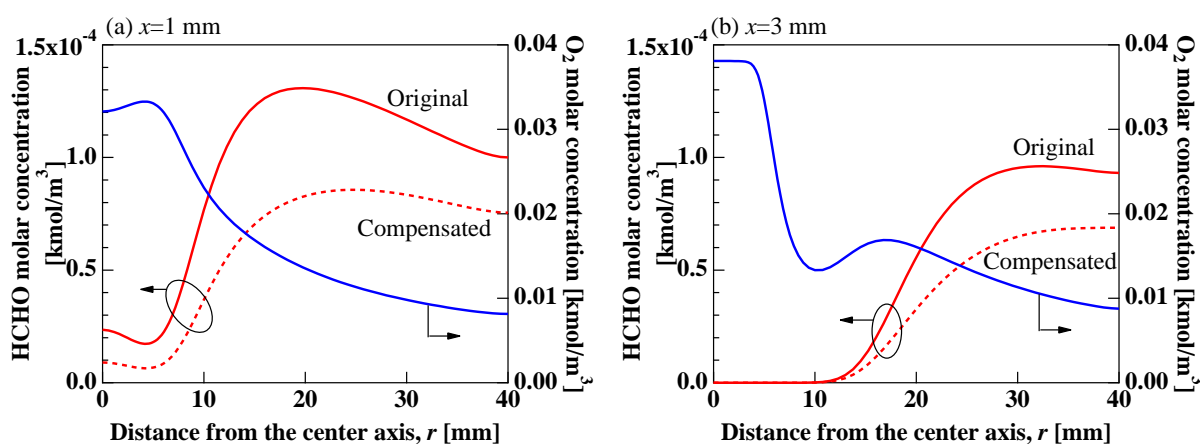


Fig 3.24 Example of the compensation using HCHO and O<sub>2</sub> profiles acquired from the numerical simulation at the position from (a) 1mm and (b) 3 mm away from the wall.

精機) を用い, ステンレスガイドを介して熱電対の保護管とステージを連結した. データロガーとステージドライバは, ホスト PC からそれぞれ VISA (Virtual Instrument Software Architecture) とシリアル通信で制御し, トラバースかつ温度測定が自動で行うプログラムを作成した [90].

温度分布測定の際には, 火炎の空間的な分布を大雑把に捉えるために移動刻みを 0.5 mm と細かくして温度測定回数を 100 回にしたモードと, より正確な温度分布を測定するため

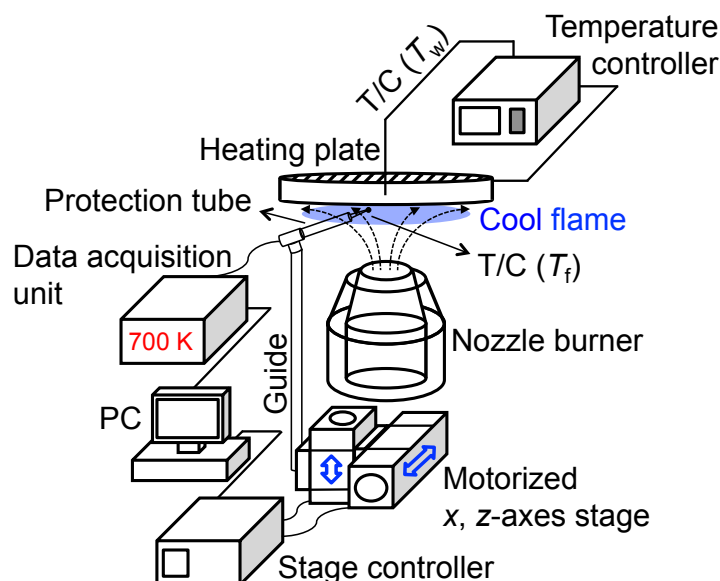


Fig 3.25 Schematic of the automatic temperature measuring system. A K-type thermocouple with diameter of 0.3 mm and motorized axis stages are used for the temperature measurement and for the traverse, respectively.

Table 3.4 Parameters for measuring the temperature distribution.

Condition	Mode	Traverse direction	Scan width	Interval	Num. of Meas. time
#1	Scan	Radial ( $r$ )	0-35 mm	0.5 mm	100 (~5 min)
		Axial ( $x$ )	0-8 mm		
#2	Precise	Radial ( $r$ )	0-35 mm	1.0 mm	1000 (~1 sec)
		Axial ( $x$ )	1-3 mm		

に温度測定回数を 10 倍を増やして空間分解能を半分にしたモードの、二通りの設定を行った。測定時の各種パラメータを、表 3.4 にまとめて示す。

### 3.6 ガスクロマトグラフィ分析システム

冷炎中の CO 分子の濃度分布を計測するため、ガスクロマトグラフィ (Gas Chromatography, GC) 分析システムを構築した。CO の検出には、ガスクロマトグラフ (GC-2010, 島津製作所) の熱伝導度検出器 (Thermal Conductivity Detector, TCD) を導入した。熱伝導率の高い He ( $\sigma_{\text{He}}=0.145 \text{ W/mK}$ , 常温) をキャリアガスとして用い、キャリアガスと分析ガ

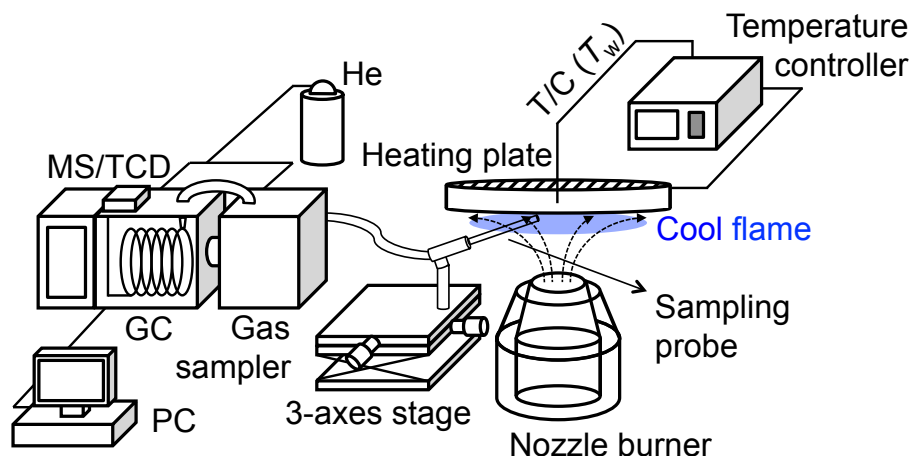


Fig 3.26 Schematic of the GC analysis system with a multi-axis traverse stage.

Table 3.5 Parameters for GC-TCD measurement.

	Temperature	Pressure	Flow rate
Carrier gas	200 °C	100 kPa	14 mL/min
Sample gas	140 °C	300 kPa	30 $\mu$ L/min

ス ( $\sigma_{CO}=0.025$  W/mK, 常温) の熱伝導率の差に基づいて資料の定量分析を行う方法である。

図 3.26 に、ガスクロマトグラフィ分析システムの概略図を示す。分析ガスのサンプリングには、保温自動ガスサンプラ (GS5220SH, ジーエルサイエンス) を用い、1 分間  $30 \mu\text{L}$  の資料を採取した。サンプリングプローブとしては、外径  $0.45$  mm, 内径  $0.32$  mm のシリカ管を用い、3 軸手動ステージに固定してトラバースを行った。内径  $1$  mm, 長さ  $2$  mm のカラム (Micropacked ST, 信和化工) を利用し、検出器の電流値は  $90$  mA とした。また、カラムと検出器の温度は、それぞれ  $35$  °C,  $80$  °C に保った。測定時のガス温度、圧力、流量に関する設定値に関しては、表 3.5 にまとめて示す。本条件における  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  の保持時間は、それぞれ  $3.48$ ,  $3.82$ ,  $5.14$  分である。

$\text{CO}$  濃度の定量評価のため、 $\text{He}$  をベースガスとする  $4\%$  の  $\text{CO}$  標準ガスを用いてキャリブレーションを行った。標準ガスと窒素ガスの混合気を内径  $2$  mm の銅管に流し、窒素ガスの流量を調整することで、混合気中の  $\text{CO}$  濃度を  $0\sim 4\%$  の範囲で変化させた。管内にサンプリングプローブを挿入し、 $\text{CO}$  ガスの濃度分析を行った結果、GC-TCD 測定信号の積分値と  $\text{CO}$  のモル分率の間で、図 3.27 に示すような高い線形関係を確認した。本研究で構築したガスクロマトグラフィ分析システムの全景写真を、図 3.28 に示す。

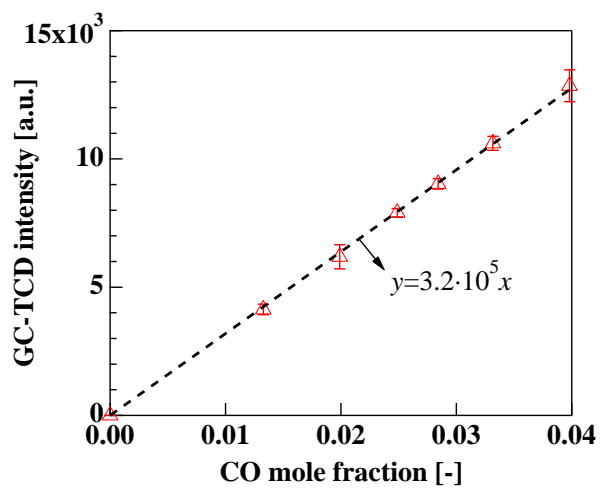


Fig 3.27 GC-TCD intensity as a function of the CO mole fraction.

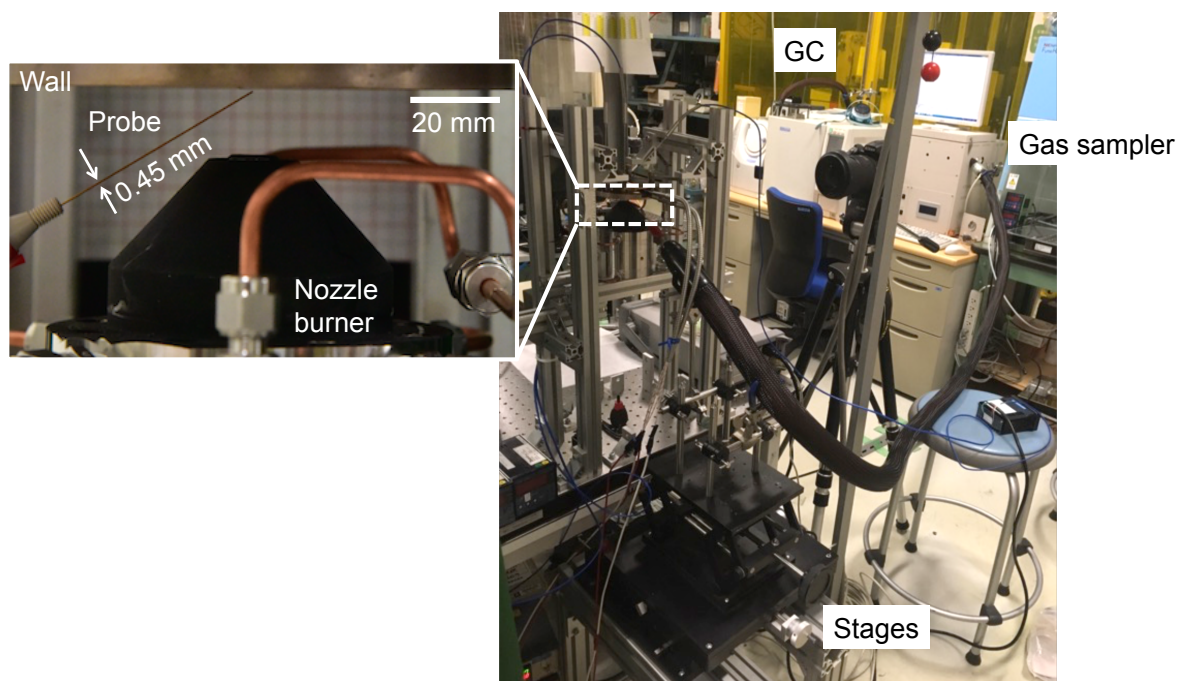


Fig 3.28 Photograph of the GC analysis system. A sampling domain between the nozzle tip and the wall was magnified.

### 3.7 本章のまとめ

冷炎を安定化させるための実験系として、同軸ノズルと加熱壁面からなる衝突噴流を用いた燃焼場を構築し、流れ場・温度場の検証を行った。また、濃度場、温度場の計測系を構築し、以下の結論を得た。

- ・ ノズル出口において、LDV を用いた流速計測を行い、2次元数値解析結果と一致する流速分布を得た。また、乱れが3%以下と小さいことを確認した。
- ・ バブリングにより中心ノズルの流れをHCHOでシーディングし、HCHO-PLIFを用いた可視化により、中心ノズル、外側ノズルからの流れの健全性を確認した。
- ・ サーモグラフィを用いて加熱壁面の表面温度を測定し、温度分布が $\pm 3$  K以下と均一であることを確認した。
- ・ 一般的なHCHO-PLIF計測よりも酸素濃度が高いため、酸素によるHCHO蛍光の消光の影響が無視できず、酸素濃度の二次元数値解析結果を用いて補正する手法を提案した。
- ・ 冷炎中の温度分布、CO濃度分布を計測するため、熱電対の2次元自動トラバースシステム、ガスサンプリングシステムを構築した。

## 第4章

# 壁面安定化冷炎の形成とその特性

## 4.1 冷炎の形成

前述の数値計算結果に基づいて定めた流速 50 cm/s, 当量比 0.2 条件下で, 燃焼実験を行った。設定流量を, 表 4.1 に示す。窒素二次流れの流速は, 予混合気の 3 分の 1 程度とした。まず, 加熱壁面の温度を 700 K まで上昇させ, 壁温が安定した後に中信ノズルと外側ノズルから, それぞれ酸素と窒素を流し始める。ここでは, ヒータへの電圧供給をボルトスライダを用いて行った。常温の流れが壁面に衝突することにより, 壁温は 2 K 程度下がる。その次に, 燃料の DME を予混合気が目標当量比になるように徐々に流し始める。DME 導入の直後から図 4.1 に示すような壁面中心温度の上昇が見られるが, 低温酸化反応の熱発生によるものであると判断される。これは, 冷炎の形成を間接的に示唆するが, 低当量比の DME 冷炎の場合には可視光線領域の発光が非常に微弱なため, 静止画デジタルカメラを用いて長時間露光させても, 火炎の直接観察は難しい。

ここでは, ヒータへの熱入力があるため, 冷炎の発熱による壁温の上昇と壁温上昇による低温酸化反応の促進といった正のフィードバックがかかり, その結果として図 4.1 のような継続的な壁温の増加が起こる。そのため, 後述する実際の冷炎計測時には, 自動温度調整器を用いた。従って, 燃焼反応の有無にかかわらず, 壁面の温度は一定に保たれる。

## 4.2 HCHO 濃度分布

### 4.2.1 HCHO-PLIF 測定結果の画像処理

図 4.2a に, 表 4.1 に示した流量と壁面温度 700 K の条件で安定化された定常冷炎の HCHO-PLIF 測定結果を示す。繰り返し周波数 5 Hz で 100 回連続撮影を行い, 画像の各ピクセルにおいて平均値求めた。また, 測定ごとのレーザー励起光のエネルギーに多少のばらつきが存在するため, 得られた強度を測定時のレーザーエネルギーの逆数に応じて重み付けした後に, 平均を行った。次に, 冷炎の存在しない状態で撮影した背景の画像を平均画像から差し引き, 3×3 のビニングを施した後, 最大の信号強度を基準として正規化を行う。図 4.2b に平均画像を, 図 4.2c に平均画像をコンター化した結果をそれぞれ示す。

Table 4.1 Initial flow rate condition to ignite and stabilize the cool flame.

	DME	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Flow rate [SLM]	0.147	2.21	2.0
Mean velocity [cm/s]	50		~14



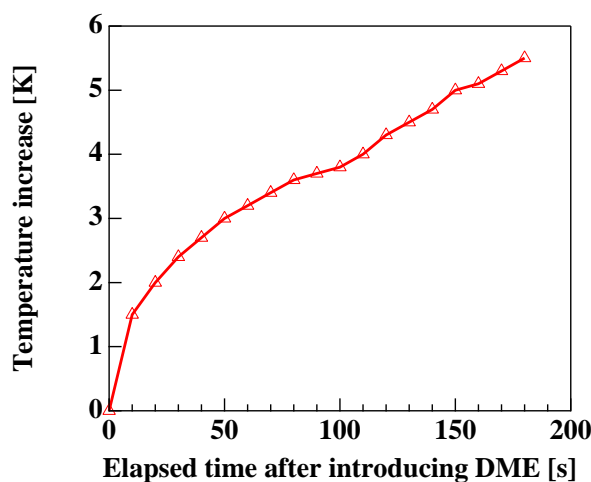


Fig 4.1 Surface temperature increase measured in the center of the heating plate after introducing DME.

#### 4.2.2 HCHO 空間分布の特徴

図 4.3 に、図 4.2 に示した定常冷炎における、壁面から一定距離 ( $x = 0.5, 1, 2, 3 \text{ mm}$ ) だけ離れた位置での半径方向の HCHO 濃度分布を、図 4.4 に、中心軸から一定距離 ( $r = 0, 10, 20, 30, 35 \text{ mm}$ ) だけ離れた位置での壁面垂直方向の HCHO 濃度分布を示す。これらの結果から分かるように、HCHO 分子は中心軸付近では壁面ごく近傍 ( $r < 2 \text{ mm}$ ) の領域にしか存在せず、半径方向に遠ざかるにつれその濃度が増加する傾向を示す。また、壁面から約 25~30 mm 程度離れた場所で最大値を取った後に、より下流側では濃度が減少する。

一方、壁面と垂直な方向に注目すると、中心軸から  $r \sim 20 \text{ mm}$  の間の領域では、壁面の位置で濃度値が最大となるが、それより下流側では壁面から離れた位置で濃度が最大となる。また、前述したように  $r \sim 30 \text{ mm}$  程度で濃度が最大となり、その以降は濃度の最大値が減少する。

図 4.2 の結果を、同条件での 2 次元数値解析により得られた HCHO の濃度分布 (図 2.16) と比較した場合、全体的な分布が下流側にずれる傾向が示された。しかし、PLIF により得られた HCHO の濃度分布には前章で述べた酸素分子による HCHO 蛍光の消光の影響が考慮されていないため、数値解析結果との定量的な比較が難しい。補正を施した後の比較に関しては、4.5.2 節で議論する。一方、数値解析結果では、火炎が限りなく壁に沿って伝播していくが、実験結果においては  $r \sim 30 \text{ mm}$  より下流側では壁面から離れる傾向を示す。これ

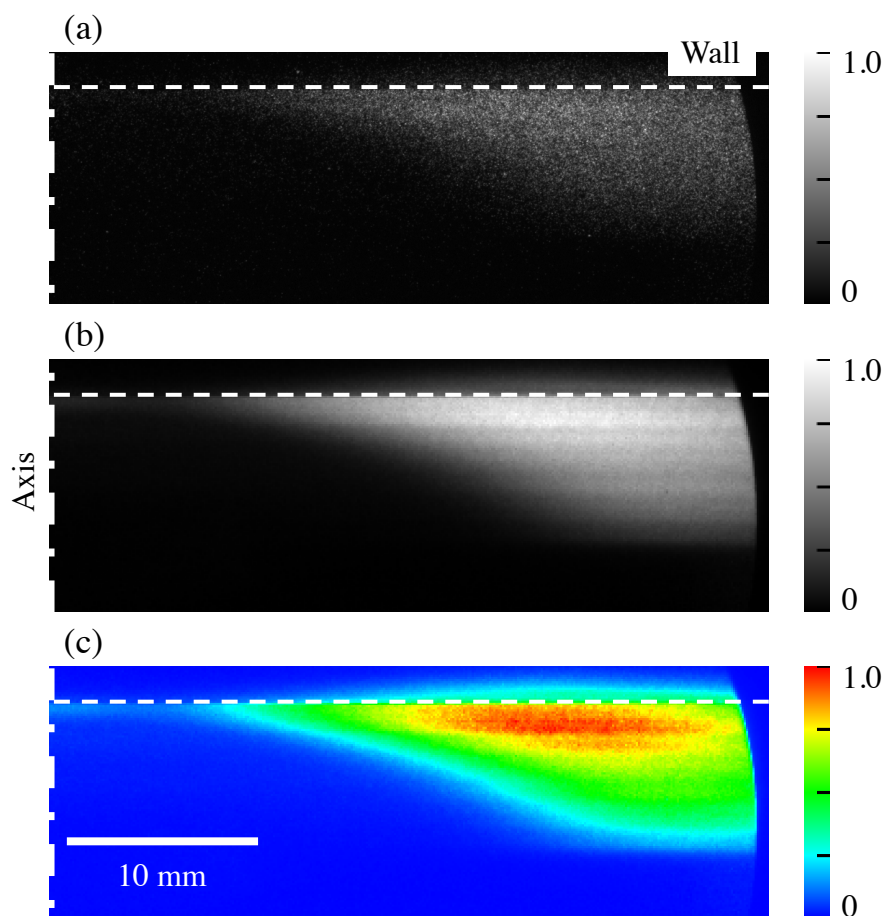


Fig 4.2 Captured HCHO-PLIF image and its treatment process. Continuously acquired 100 (a) single shots are (b) averaged after compensating the laser energy and subtracting the background image fr4. (c) is a contour plot normalized by the maximum intensity.

は、下流側では、DME と酸素予混合気の未燃ガスと反応後の既燃ガスが外気から受ける影響を、外形 20 mm のノズルから吹き出す窒素二次流れのみでは十分保護できていないことが原因であると推測される。そのため、中心軸付近に比べて下流側での測定値の不確かさも大きい。しかし、 $0 \leq r < 30$  mm の領域の壁近傍では、十分高い精度で HCHO の濃度の空間的な分布が捉えられた。

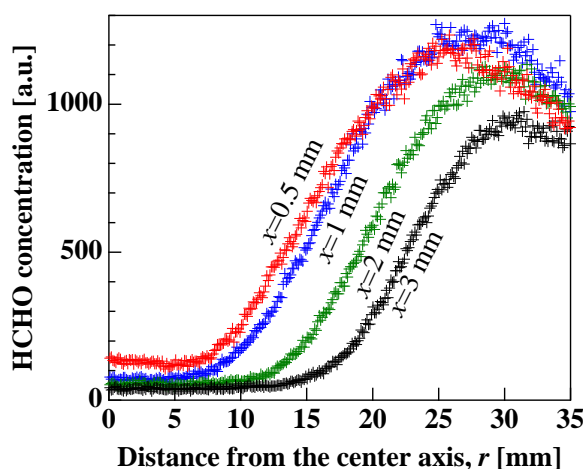


Fig 4.3 Radial distribution of the HCHO concentration in the wall-parallel direction at the position of 0.5, 1, 2, and 3 mm away from the wall.

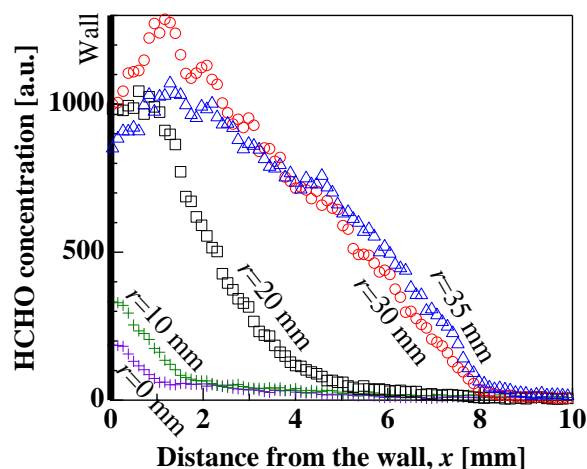


Fig 4.4 Axial distribution of the HCHO concentration in the wall-normal direction at the center axis and 10, 20, 30, and 35 mm away from it.

### 4.2.3 当量比と流速の影響

図 4.5 に、50 cm/s の平均流速条件下で予混合気の当量比を 0.03 から 0.5 まで変化させながら測定した HCHO 濃度分布の結果を示す。左の図は、当量比 0.5 における最大濃度を基準として正規化を行っており、右の図は、各々の測定結果における最大濃度を用いて正規化した結果を示している。当量比の増加とともに、冷炎中の HCHO 濃度が増加するのみならず、HCHO がより上流側から生成されることが判る。さらに注目すべきところは、極めて希薄な条件である 0.03 の当量比でも冷炎が形成されており、図 2.12 に示した 1 次元数値解析結果を裏付ける結果でもある。

図 4.6 に、0.2 と 0.5 のそれぞれの当量比条件において、予混合気の前流速を 20 から 100 cm/s まで変化させながら、HCHO 濃度分布を測定した結果を示す。全ての結果は、それぞれの測定で得られた最大の濃度値を用いて正規化した。流速が速くなると、HCHO の濃度分布が下流側に移るが、これは高伸長率の条件では化学種の滞留時間が短くなり、その分冷炎の着火が遅くなるためである。図 4.5 の結果にも示されたが、当量比の増加に伴い HCHO が壁面からより遠いところまで分布するようになる。そして、比較的に低流速 ( $v_o \leq 50$  cm/s) の条件では、中心軸付近においても壁面に沿った HCHO の分布が見られるが、流速がより速くなると、ほとんどその分布が観察されない。一方、 $v_o > 70$  cm/s の高流

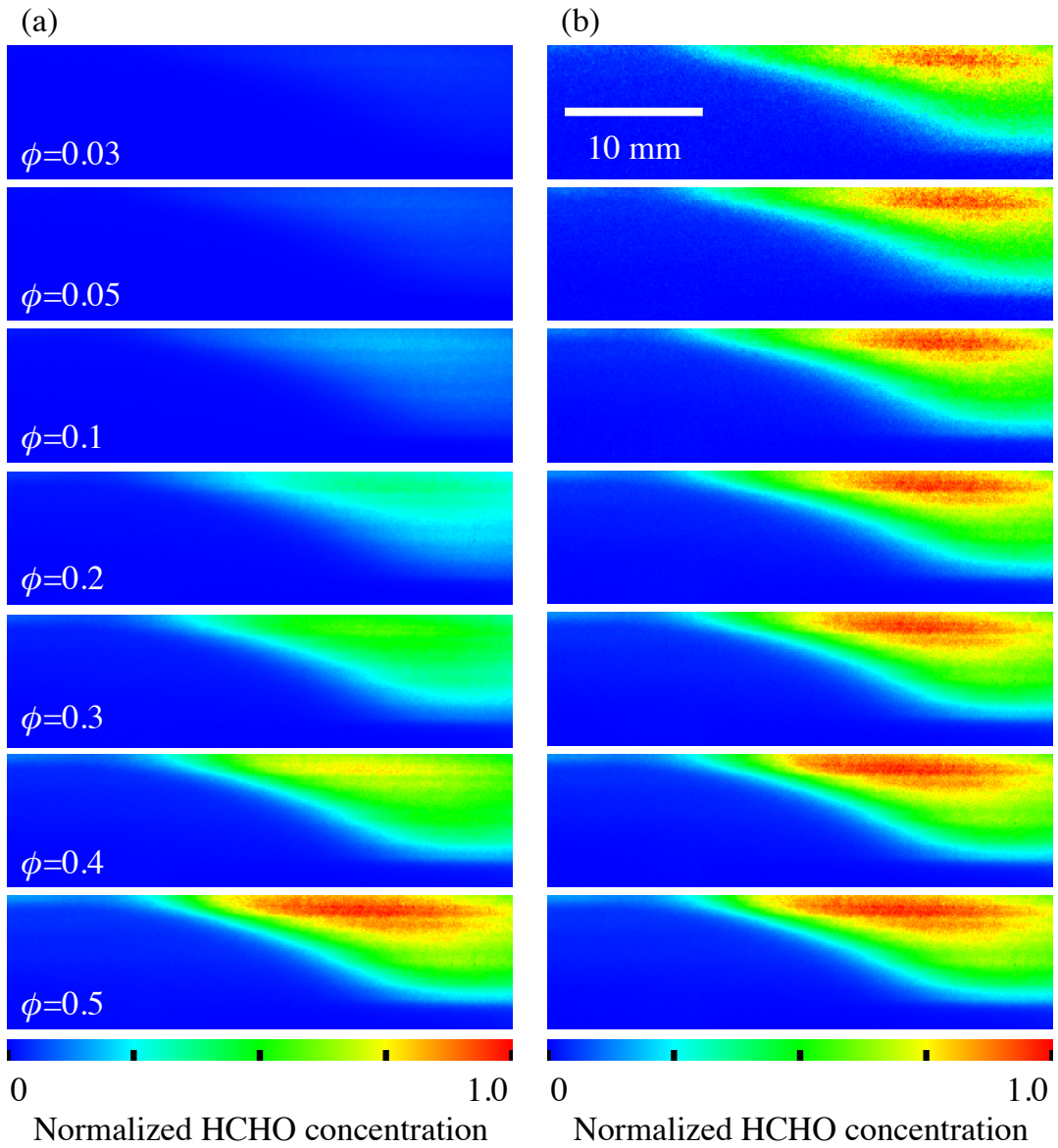


Fig 4.5 Contour plot of the wall-stabilized cool flames with a varied equivalence ratio from 0.03 to 0.5. The LIF signals were normalized by using either the maximum intensity of (a) the total results or (b) each result.

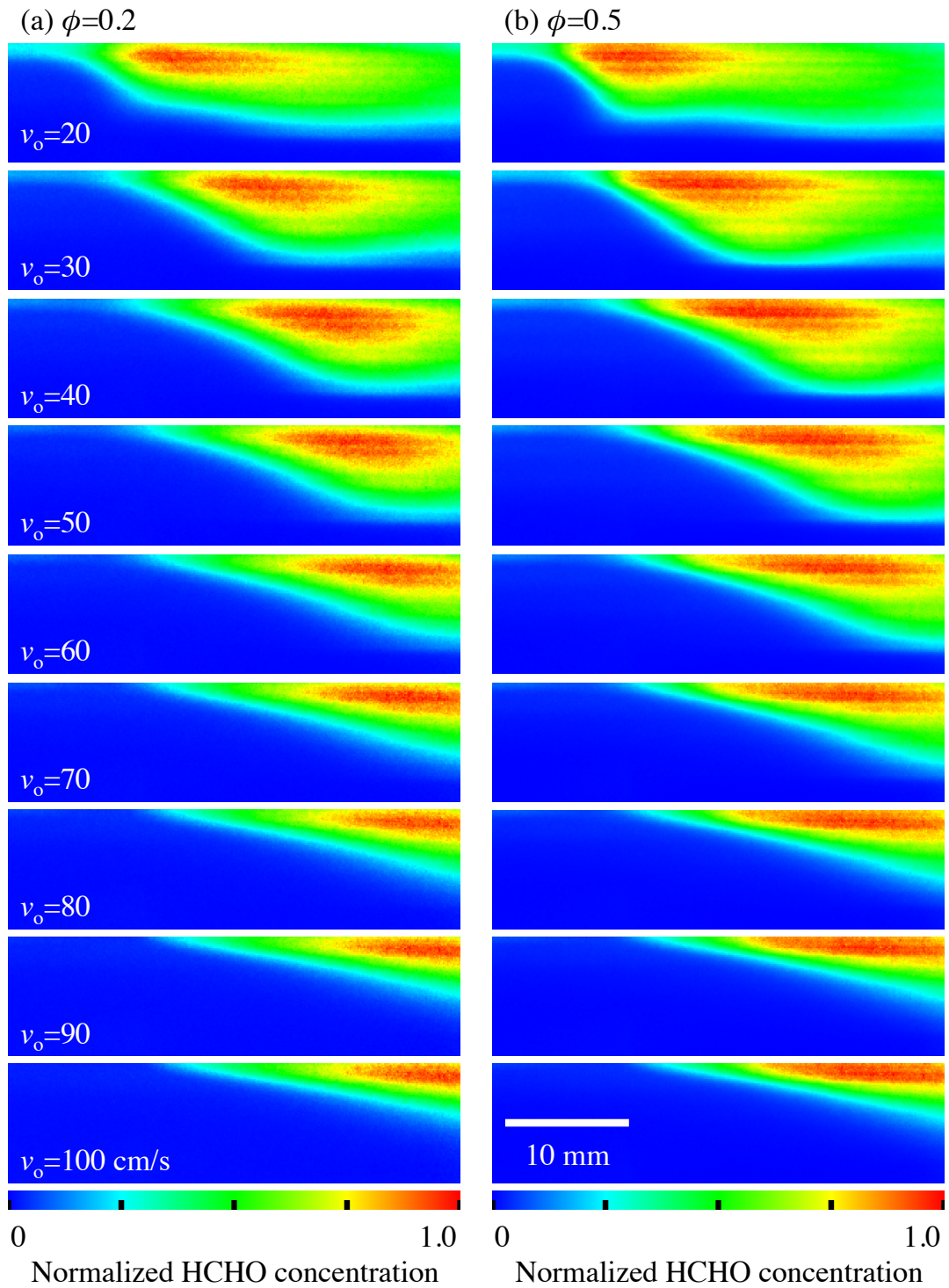


Fig 4.6 Contour images of HCHO distribution in the cool flame when the nozzle outlet velocity varying from 20 to 100 cm/s. The results under the equivalence ratio of (a) 0.2 and (b) 0.5 are shown.



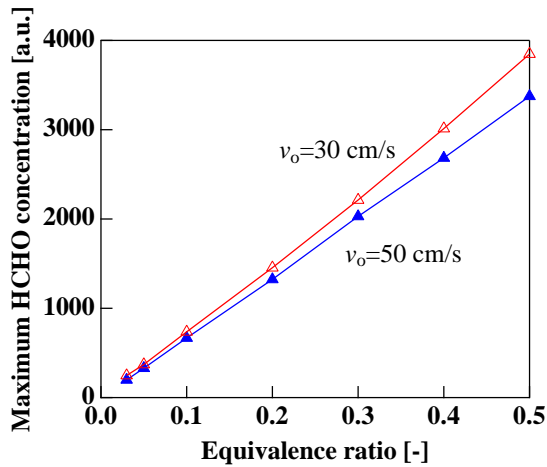


Fig 4.7 Maximum HCHO concentration as a function of the equivalence ratio.

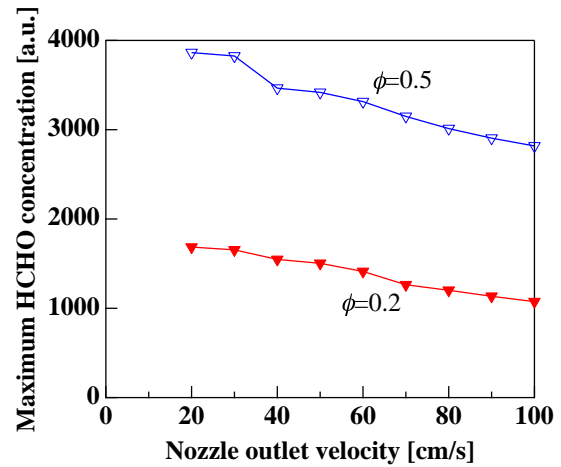


Fig 4.8 Maximum HCHO concentration as a function of the nozzle outlet velocity.

速条件では、観察限界領域の  $r \sim 35$ mm の付近あるいはそれを越えた位置で濃度が最大となり、火炎全体の分布が正確に把握できない可能性がある。従って、今後の議論においては、着火時の条件である  $v_o = 50$  cm/s より低い流速条件における分布を主に対象とする。

図 4.7 は、30 cm/s と 50 cm/s の流速条件における当量比と HCHO 最大濃度との関係を示す。図 4.8 は、当量比 0.2 と 0.5 の条件における流速と HCHO 最大濃度との関係を示す。図 2.12 の 1 次元解析でも示したように、熱炎の場合には当量比の増加に伴って HCHO 濃度が指数関数的に増加する傾向を示すが、冷炎の場合には化学量論当量比以下の燃料希薄条件においては線形的な上昇の傾向を示す。この関係は、図 4.7 における両方の流速条件でよく示されている。さらに、図 4.7 と 4.8 の両方の結果から、低流速条件で HCHO の生成が促進されることが分かるが、図 2.6 などの S-curve の計算結果からも分かるように、ノズル出口流速（あるいは、火炎伸長率）の減少、すなわち化学種滞留時間の増加による反応性の増加に起因すると考えられる。

図 4.9 に、当量比と流速の変化が、壁面から 1, 2, 3 mm だけ離れた位置における HCHO の半径方向濃度分布に与える影響を示す。上述のように、壁面から離れていくにつれ HCHO の濃度は徐々に減少するが、低流速の条件でより火炎帯が厚く形成されるため、その減少率が鈍る。また、壁面から遠いほど濃度値がの最大となる位置が中心軸から離れ、図 4.10 に示されるように  $v_o = 50$  cm/s の時には  $r \sim 30$  mm 以上、 $v_o = 30$  cm/s の時には  $r \sim 20$  mm 以上の下流側では、当量比や壁面からの距離による明確な違いがほとんど見られない。一方、当量比の増加に伴って半径方向の濃度上昇がより急激に増加しており、最大値を取る位置も中心軸に近づく。

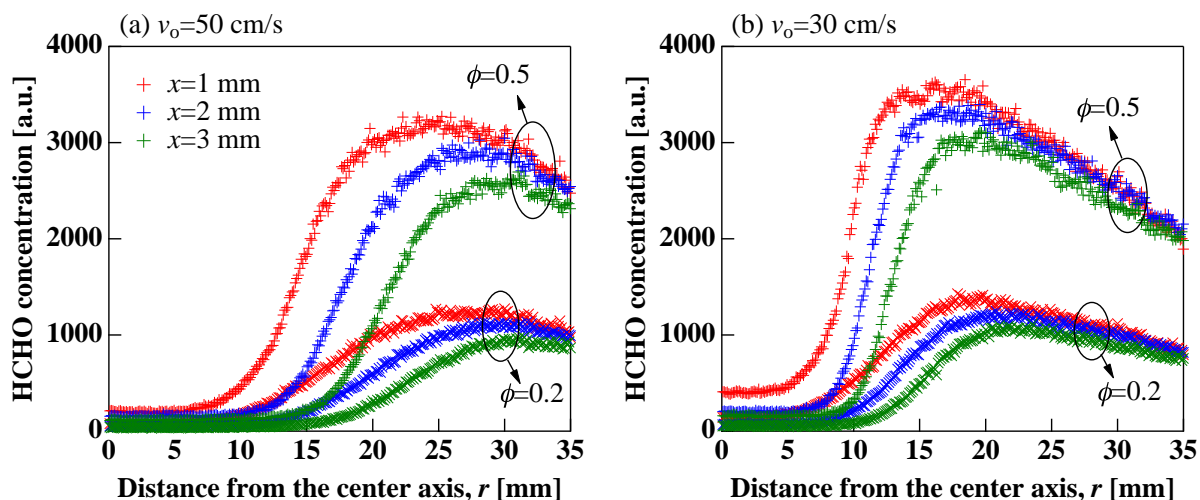


Fig 4.9 HCHO concentration with the equivalence ratio of 0.2 and 0.5 when the nozzle outlet velocity is (a) 50 cm/s and (b) 30 cm/s.

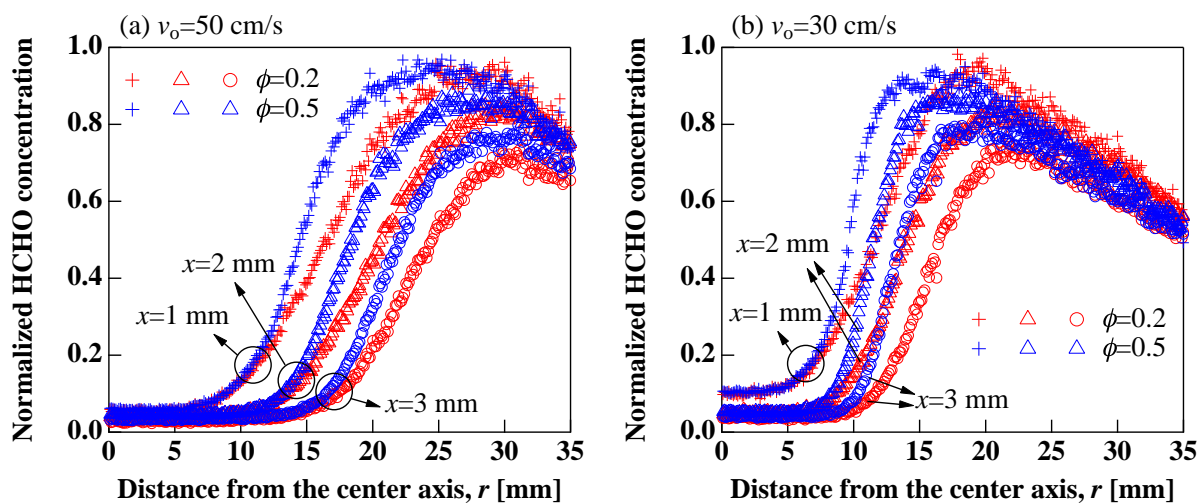


Fig 4.10 Normalized HCHO concentration of the results shown in Fig. 4.9.

### 4.3 CO 濃度分布

図 4.11 に、ガスクロマトグラフィによる CO モル分率の測定結果を示す。測定時のノズル出口平均流速と当量比条件はそれぞれ 50 cm/s, 0.2 であり、壁面から 1 mm だけ離れた位置での半径方向の濃度分布を表している。中心軸から  $r \sim 8$  mm の領域では、CO がほとんど検出されていない。CO 濃度は  $r \sim 10$  mm から徐々に増加し始め、 $r \sim 20$  mm の位置で最

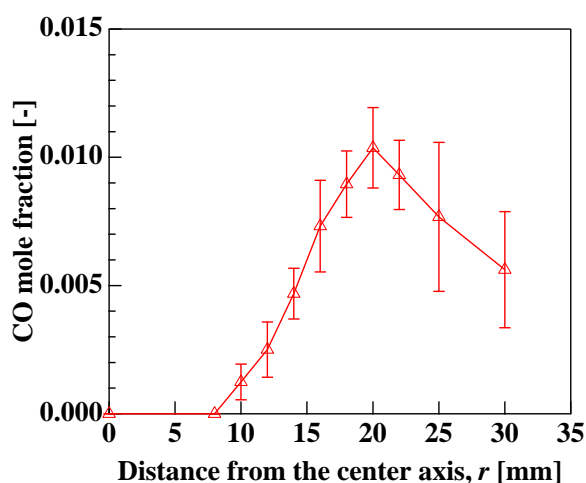


Fig 4.11 Radial distribution of the CO concentration at 1 mm away from the wall.

大値を取った後、それより下流側では減少する傾向を示す。CO 濃度の最大値は約 1% であり、HCHO とともに低温酸化反応の特徴的な生成物の一つとして確認できた。

#### 4.4 火炎温度分布

図 4.12 に、50 cm/s のノズル出口平均流速条件で形成された冷炎の温度分布を、表 3.4 に示した 1 番目のスキャンモードで測定した結果を示す。DME を流さない酸素のみの非反応流れ、そして 0.2 と 0.5 の当量比条件に対して、71×17 箇所の各位置で得られた温度の平均値とそれに対する標準誤差を、最高と最低温度を用いて無次元化した。当量比の増加に伴って火炎温度の上昇が見られており、当量比 0.2 における冷炎の最高温度は壁温の 700 K を超えないものの、当量比 0.5 の条件では下流側の壁面近傍で火炎温度が壁温より 10 K 程度高くなる。壁面と中心軸から離れるほど窒素二次流れによる保護効果が弱まり、自然対流などの外乱を受けやすくなるため、温度測定の不確かさも増加する傾向がある。

より正確な温度分布の把握のために、表 3.4 の 2 番目に示した条件で火炎温度の測定を行った。図 4.13 に、壁面から 1, 2, 3 mm 離れた位置で壁面半径方向の温度分布を測定した結果を示す。非反応流の温度測定結果と比較した場合、どこの位置においても当量比 0.2 で約 50 K、当量比 0.5 で約 100 K の温度上昇が得られた。一方、当量比の増加に伴い、火炎温度が最大となる位置が半径方向の下流側に移動しており、HCHO の濃度分布の傾向とは異なる特徴を示した。



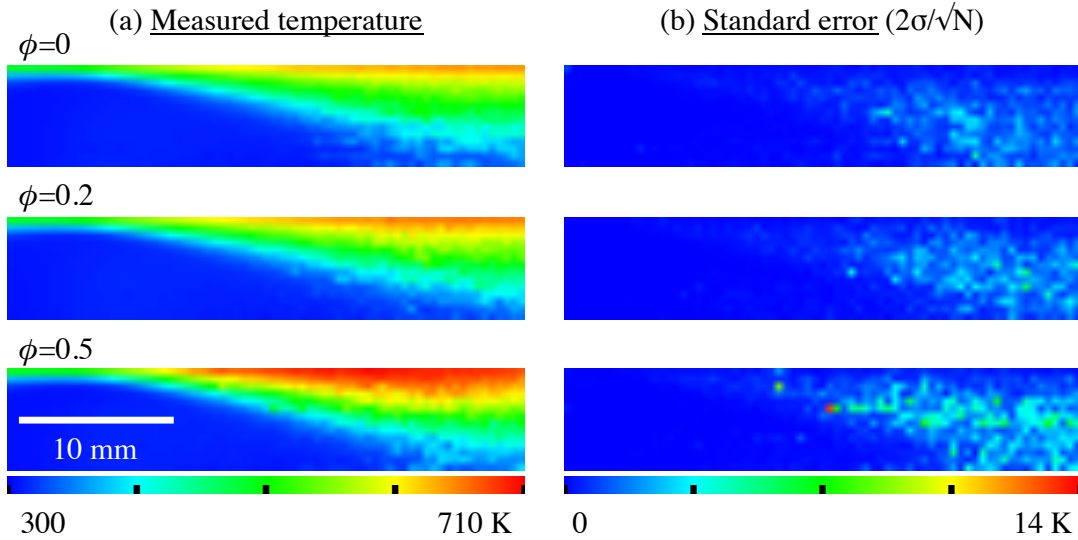


Fig 4.12 Contour plots of the measured flame temperature at the equivalence condition of 0, 0.2, and 0.5 with standard errors.

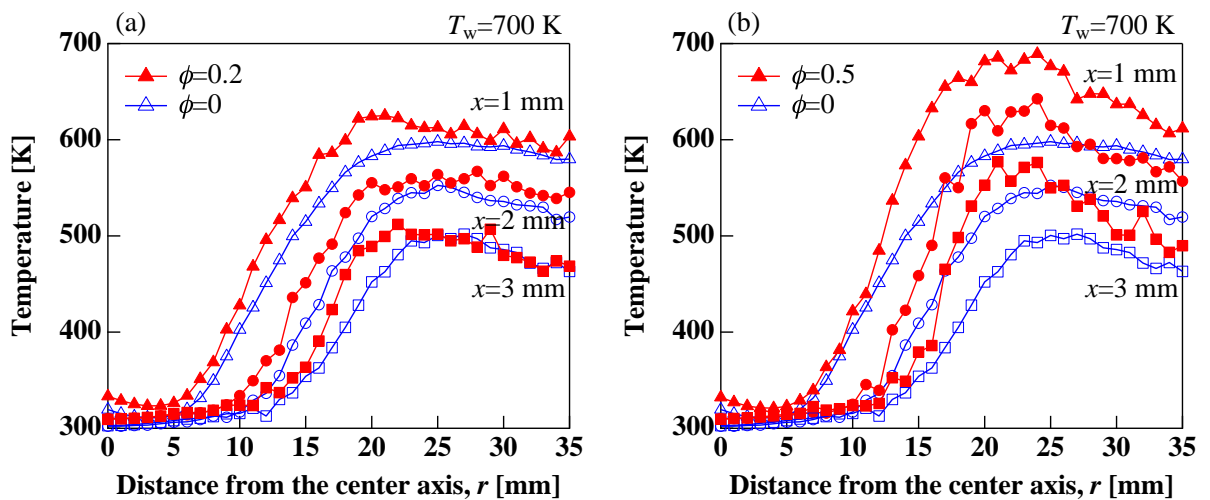


Fig 4.13 Measured flame temperatures compared to the non-reacting condition at positions from 1, 2, and 3 mm away from the wall.

### 4.5 低温酸化反応モデルの評価

上記の HCHO 濃度と温度分布の測定結果を、2次元数値解析結果と比較することで、従来の低温酸化反応モデルの妥当性に関する議論を行う。

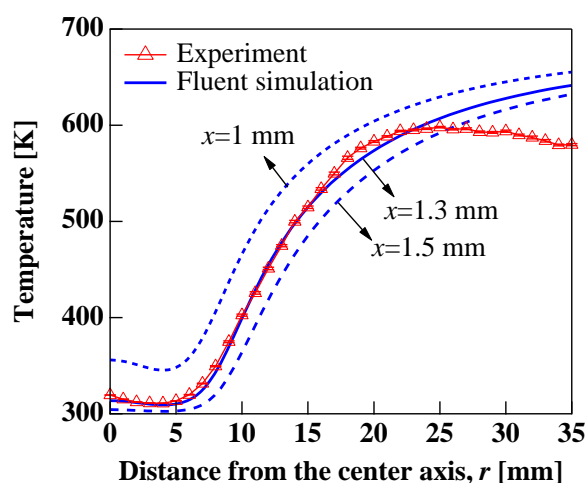


Fig 4.14 Radial temperature profiles of the non-reacting flow when the nozzle outlet velocity is 50 cm/s.

#### 4.5.1 火炎温度

図 4.14 に、酸素の非反応流れをノズル出口平均流速 50 cm/s で 700 K の加熱壁面に衝突させた時に、壁面から 1 mm 離れた位置での半径方向の温度分布測定結果を示す。測定結果を同条件での 2 次元シミュレーション結果と比較した場合に、数十度程度低い実験値が得られたことが分かる。これは、熱電対の大きさによる空間分解能の低下や位置決め精度の限界により、実験での実際の測定位置が 1 mm より離れたためと判断される。実験結果は、一方、 $x=1.3$  mm では、 $0 \leq r < 25$  mm の範囲で実験結果と数値解析結果と良く一致したため、本研究では  $x \geq 1.3$  mm の温度分布を議論する。

図 4.15 は、壁面から 1.3 mm 離れた位置での冷炎の火炎温度測定結果を、4 つの反応モデルを用いて計算した数値解析結果と比較したものである。当量比 0.2 の条件で形成された冷炎の最大火炎温度に対して、AramcoMech 1.3 と Zhao らのモデルは壁温の 700 K より高くなると見積もるが、AramcoMech 2.0 と栗本らのモデルでは火炎温度が壁温を超えない。実際の測定結果は、約 625 K の低い最大温度を示しており、その温度分布の傾向も後者の 2 つのモデルと定性的によく一致する。従って、前者の 2 つのモデルは DME の低温反応性を課題評価する傾向があると言える。

当量比 0.2 の時には、AramcoMech 2.0 と栗本らのモデルによる火炎温度の予測値に、10 K 程度のわずかな差しかないが、当量比が 0.5 と高くなると、その相違が 100 K 近くに大きくなる。しかし、実験結果は、2 つのモデルによる予測値の中間に相当する火炎温度を示して

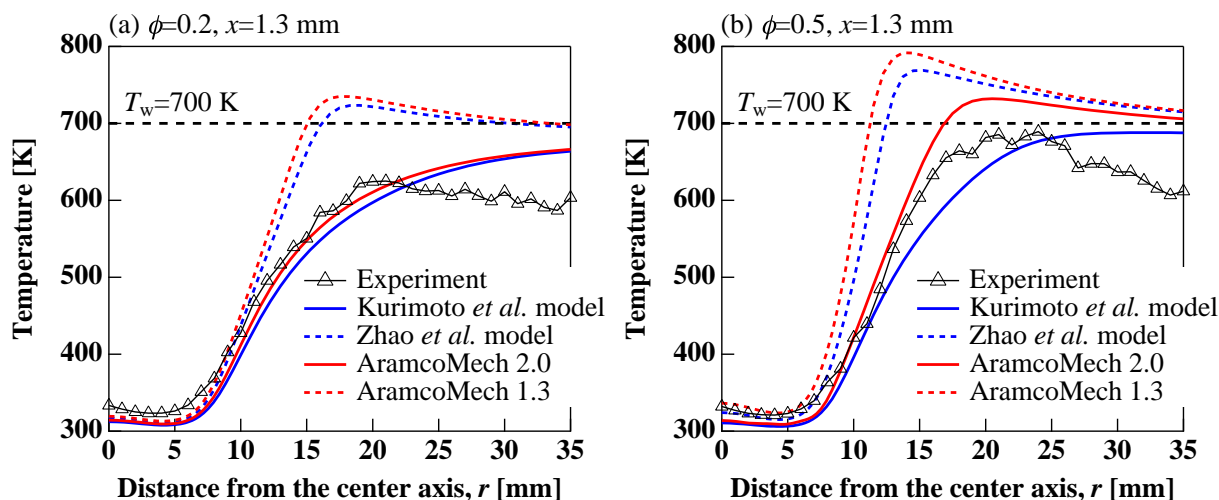


Fig 4.15 Comparison of the radial temperature profiles at 1.3 mm away from the wall when the equivalence ratio is (a) 0.2 and (b) 0.5.

おり，既存のモデルの低温反応性の見直しが必要であることを示唆する．

#### 4.5.2 HCHO の生成率

図 4.16 と 4.17 に，それぞれ 50 cm/s と 30 cm/s のノズル出口平均流速と 0.2 の当量比条件における HCHO の濃度分布を，4 つの反応モデルによる計算結果と比較した結果を示す．全ての結果は最大濃度値を用いて正規化しており，壁面から 1 mm と 2 mm 離れた位置における半径方向の分布を表している．50 cm/s の流速における実験結果は，数値解析結果に比べて中心軸からより離れた場所で濃度値の増加が始まっており，最大値を取る場所も下流側にずれる．30 cm/s の流速では，立ち上がりが始まる位置や相対的な濃度値が数値解析結果とより一致する傾向を示すが，モデルの妥当性を評価するにはその相違が大きい．

図 4.18 は，軸方向の各位置に対して，半径方向の HCHO 濃度が最大となる位置をプロットした結果である．20 から 50 cm/s までの流速条件での実験結果を，栗本らのモデルによる数値計算結果と比較した．図 4.6 にも示したように，流速の増加に伴って濃度の最大値を取る位置が下流側に移動する．数値解析においても同様な傾向が現れるが，壁面から遠くなるにつれ実験結果との相違が大きくなっており，定量的には一致しない．

実験と数値解析結果の相違の原因としては，酸素分子による HCHO 蛍光の消光効果を完全に除去できていないことが考えられる．また，不活性な表面として用いられた SiO<sub>2</sub> 表面においても，多少の表面反応が起きている可能性も排除できない．

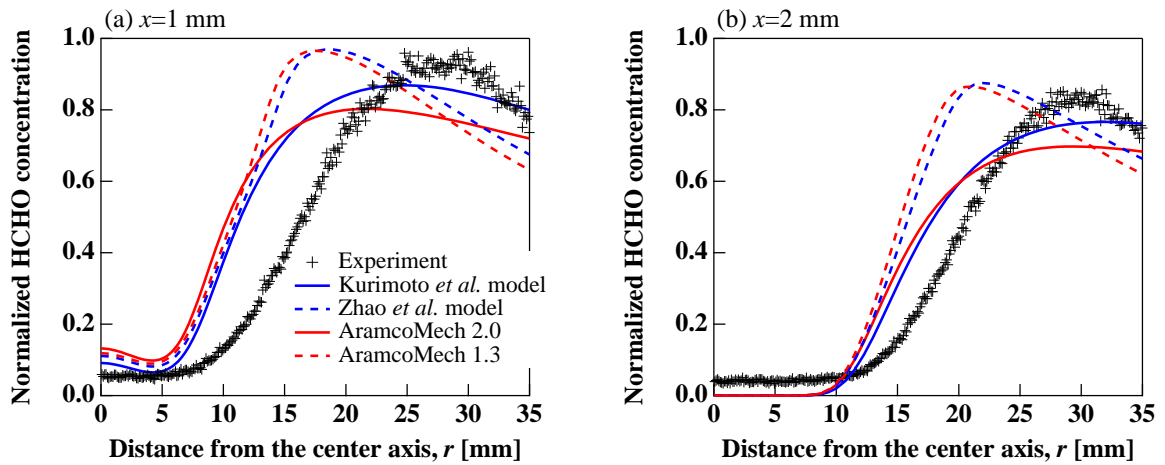


Fig 4.16 Normalized HCHO concentration at (a) 1 mm and (b) 2 mm away from the wall when the nozzle outlet velocity is 50 cm/s. The markers and lines show experimental data and numerical results calculated with 4 different reaction models, respectively.

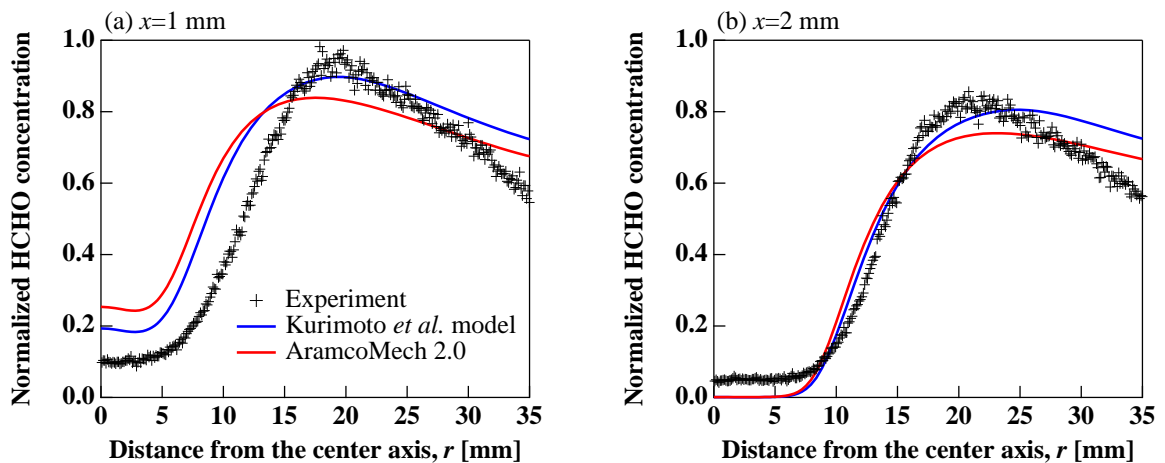


Fig 4.17 Normalized HCHO concentration at (a) 1 mm and (b) 2 mm away from the wall when the nozzle outlet velocity is 30 cm/s. Legends are identical to the above graphs.

### 4.5.3 CO の生成率

図 4.19 に、図 4.11 の CO 濃度分布の測定値を、2 次元数値解析による予測値と比較した結果を示す。HCHO の分布に比べ、モデル間の相違が著しく現れることが分かる。測定結果は、 $r \leq 20$  mm の範囲において栗本らのモデルによる解析結果とよく一致する傾向を示し、AramcoMech 1.3 と Zhao らのモデルでは約 3 倍程度、そして AramcoMech2.0 では 1.6 倍程度高く評価する。

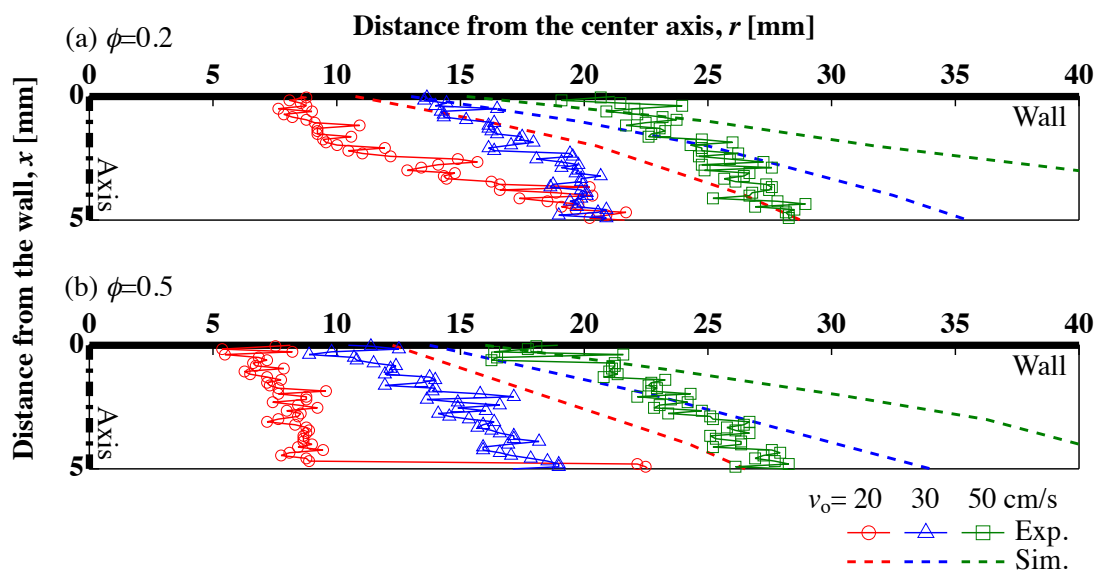


Fig 4.18 Radial position showing the maximum HCHO concentration when the nozzle outlet velocity is 20, 30, and 50 cm/s, respectively.

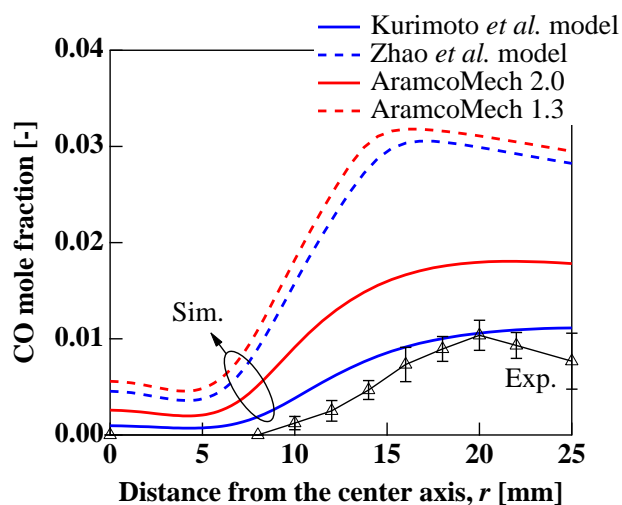


Fig 4.19 Comparison of the CO distribution between the experimental results and numerical estimations calculated with 4 different reaction models.

#### 4.5.4 モデルの検証

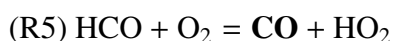
冷炎の温度分布測定結果は、DME の低温酸化反応を比較的に抑えた栗本らのモデルや AramcoMech 2.0 が、冷炎の反応性をより正しく評価することを示した。2 つのモデルは、

図 2.2 に示したように相異なる低温酸化反応経路を有するものの，DME の消費率や HCHO の濃度分布の予測値に関しては近い傾向を示す．一方，CO 濃度に関しては，AramcoMech 2.0 はその生成率を過大評価する傾向があり，栗本らのモデルが最も妥当な予測値を与えることが判った．CO に関して，特にモデル間の相違が大きい理由を以下に記す．

HCHO 分子は OH や H ラジカルと反応し，以下のような HCO 分子を生成する反応経路へ進む．

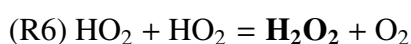


HCO 分子は，さらなる酸化反応により CO と HO<sub>2</sub> を生成する．



上述したように，HCHO のほとんどは QOOH ラジカルの分解反応 (R2 反応) により生成されるが，CO は HCHO の起こす反応の生成物であるため，HCHO よりもその生成が遅れる．一方，CO 分子の多くは，図 2.1 の最下段に示した OCH<sub>2</sub>OCHO が HOCH<sub>2</sub>OCO と異性化した後，HOCH<sub>2</sub>OCO = HOCH<sub>2</sub>O + CO に分解される反応からも生成されるが，何れにせよ低温酸化反応のほぼ出口に近い生成物であると言える．したがって，CO 生成率に対するモデル間の相違も HCHO よりその分大きくなる傾向を示すと考えられる．さらに，R6 反応において，AramcoMech 2.0 は栗本らのモデルに比べ，700 K 以下の低温領域で 20% 程度速い反応速度係数を用いたことも，相違の増大に影響する．

一方，(R5) 反応から生成された HO<sub>2</sub> 同士の反応は，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分子を作り出す．



したがって，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度に関しても CO と同様な傾向が得られると考えられる．4 つの反応モデルにより見積もられる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度分布を，図 4.20 に示す．AramcoMech 1.3 と Zhao らのモデルでは非常に近い結果を示すが，AramcoMech 2.0 と栗本らのモデルに関しては，図 4.19 と同様に後者が前者に比べ約 60% 程度低く見積もる．また，前述したように，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解による OH ラジカルの生成反応 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=OH+OH) は，冷炎から熱炎への再着火に非常に重要な役割を果たす．つまり，図 1.6 と 2.1 に示した低温酸化経路とともに，低温反応性と密接に関連する反応経路であると言える．従って，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の定量計測を通じて，より妥当な低温酸化反応の評価が可能になると判断される．

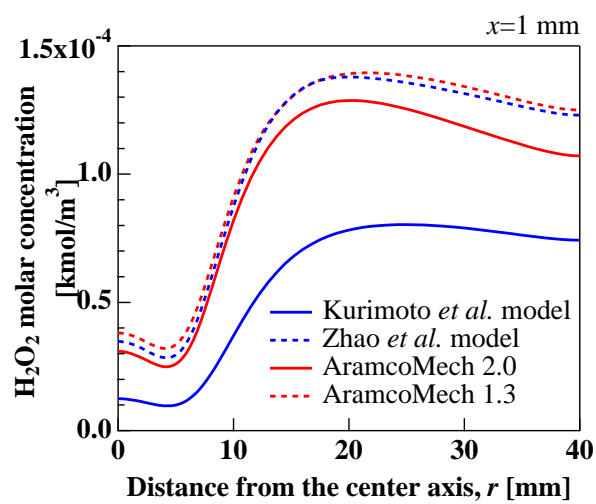


Fig 4.20 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radial distributions compared among 4 models at the position 1 mm away from the wall..

## 4.6 本章のまとめ

DME・酸素の予混合気を加熱壁面に衝突させる系について、冷炎の安定化とその特性を実験により評価した。また、HCHO と CO 濃度、温度の計測結果を数値解析結果と比較し、従来の低温酸化反応モデルの妥当性評価を行い、以下の結論を得た。

- ・ 熱炎が安定に存在しない極めて低い当量比 0.2 においても、壁面温度 700 K、ノズル出口平均流速 50 cm/s において、冷炎が安定化することが実験的にも明らかになった。
- ・ HCHO-PLIF およびガスクロマトグラフィにより、HCHO と CO の空間分布を計測した。その結果、HCHO と CO は壁面に沿って分布し、 $r > 8$  mm で立ち上がり、 $r \sim 20$  mm 付近まで単調に増加する。
- ・ HCHO 濃度分布に関しては、反応モデル間の相違が小さく、計測データと予測値は定性的に一致した。
- ・ 温度分布についても、低温反応性を抑えた反応モデル(栗本らのモデル, AramcoMech 2.0) と定量的に一致する。
- ・ 非反応流の温度分布に比べ、当量比 0.2 の冷炎では約 50 K、当量比 0.5 では約 100 K の温度上昇が観察された。
- ・ 低温酸化反応において、CO は HCHO よりも下層の反応により生成され、モデル間の相違がより顕著に現れることが判った。CO 濃度の計測結果は、栗本らのモデルと定量的に一致した。



# 第 5 章

## 冷炎における壁面の干渉効果

## 5.1 壁面材質の変更

壁面材質が冷炎に与える影響を調べるため、加熱壁面の表面材質を変化させながら冷炎形成実験を行った。図 3.4b に示した加熱壁面の中心に位置する黄銅円板は、機械加工により鏡面仕上げがされており、さらに手研磨を施すことで表面粗さ  $1 \mu\text{m}$  以下の鏡面を得た。その表面に、対象となる材料の厚さ  $200 \text{ nm}$  の薄膜を形成することで、熱的境界条件を一定に保持したまま、化学的な境界条件のみを変化させることを可能とした。

不活性な材質として  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を、活性な材質としては  $\text{Ni}$  を選定した。 $\text{SiO}_2$  膜と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は、それぞれ Tris(dimethylamino)silane (TDMAS) と  $\text{O}_3$  を、Trimethylaluminum (TMA) と  $\text{H}_2\text{O}$  をプリカーサとする原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition, ALD) を用いて形成した。 $\text{Ni}$  膜は、ALD による  $20 \text{ nm}$  厚の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  接着層の成膜後、スパッタリング法を用いて形成した。ALD (Savannah G2, Ultratech) とスパッタ装置 (E-200S, キヤノンアネルバ) を用いた蒸着時の各種パラメータを、それぞれ表 5.1 と 5.2 に示す。

## 5.2 HCHO 分布への影響

図 5.1 に、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Ni}$  表面上において、 $30 \text{ cm/s}$  のノズル出口平均流速、 $0.2$  と  $0.5$  の当量比条件下で冷炎を形成し、冷炎中の HCHO 濃度分布を計測した結果を示す。前述したように、 $\text{SiO}_2$  上では中心軸付近の領域において、PLIF で計測可能な程度の濃度の HCHO が存在することが確認されたが、 $\text{Ni}$  表面上では  $0.5$  の当量比条件でも検出されない。 $\text{SiO}_2$  表面では火炎が  $S$  字の滑らかな境界面を形成する一方、 $\text{Ni}$  表面では中心軸における HCHO の消滅により、 $C$  字に近い急激な形を示す。また、壁面と垂直な方向の分布も特徴的な相違を示

Table 5.1 Parameters for the deposition of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  using ALD (Matl., Exp., and Prg. indicate material, exposure time, and purge time, respectively).

Target	Temp.	Pressure	Precursor 1			Precursor 2		
			Matl.	Exp.	Prg.	Matl.	Exp.	Prg.
$\text{SiO}_2$	$250 \text{ }^\circ\text{C}$	$\sim 1 \text{ torr}$	TDMAS	28 sec	13 sec	$\text{O}_3$	7 sec	13 sec
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$250 \text{ }^\circ\text{C}$	$\sim 1 \text{ torr}$	TMA	-	3 sec	$\text{H}_2\text{O}$	-	3 sec

Table 5.2 Parameters for the sputtering process (T/S: target to substrate).

Target	Power	Temp.	Pressure	T/S distance	Rate
$\text{Ni}$	300 W (DC)	R.T.	1 Pa	100 mm	$\sim 30 \text{ nm/min}$

しており、Ni 表面上の冷炎では  $\text{SiO}_2$  表面に比べ、HCHO 濃度の絶対値が減少するが、高濃度を示す領域はより広くなることが判る。

図 5.2 と 5.3 に、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と Ni の 3 つの材質の壁面上で形成された冷炎の HCHO 濃度分布を比較した結果を示す。それぞれ、50 cm/s と 30 cm/s のノズル出口平均流速条件に対して、壁面から 1~3 mm 離れた位置の結果を表す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上での測定結果を  $\text{SiO}_2$  の結果と比較した場合、中心軸付近で濃度の絶対値が減少することが分かる。一方、 $x=1$  mm では、濃度の立ち上がりが  $\text{SiO}_2$  より早く、濃度値が  $\text{SiO}_2$  での値を上回る領域が見られる。しかし、分布の違いが Ni 表面での結果に比べあまり特徴的でないため、主に Ni と  $\text{SiO}_2$  表面での違いに注目する。上述のように、Ni 表面では中心軸近傍で HCHO の濃度が検出されないだけでなく、濃度の立ち上がりの位置も  $\text{SiO}_2$  の結果に比べ、下流側に遅れる。これによって、0.2 の当量比条件では濃度値が最大となる位置も中心からより離れる。しかし、0.5 の当量比では立ち上がりの傾きが Ni 側でより急になるため、その位置の違いがあまり見られない。

以上の  $\text{SiO}_2$  より Ni で HCHO 生成が遅れる結果は、冷炎においても顕著な化学的効果が現れることを示唆する。この原因としては、生成された HCHO が直接表面に吸着されることによる HCHO 濃度の減少、HCHO を生成する前段階の物質、たとえば R、 $\text{RO}_2$ 、 $\text{QOOH}$  といったラジカルあるいは、低温酸化反応のトリガとなる OH、H などのラジカルの表面吸着による HCHO 生成の抑制が考えられる。前述のように HCHO は OH や H と反応して HCO を作る経路 (R3、R4 反応) に進むため、前者の場合は系の HCHO の濃度減少により

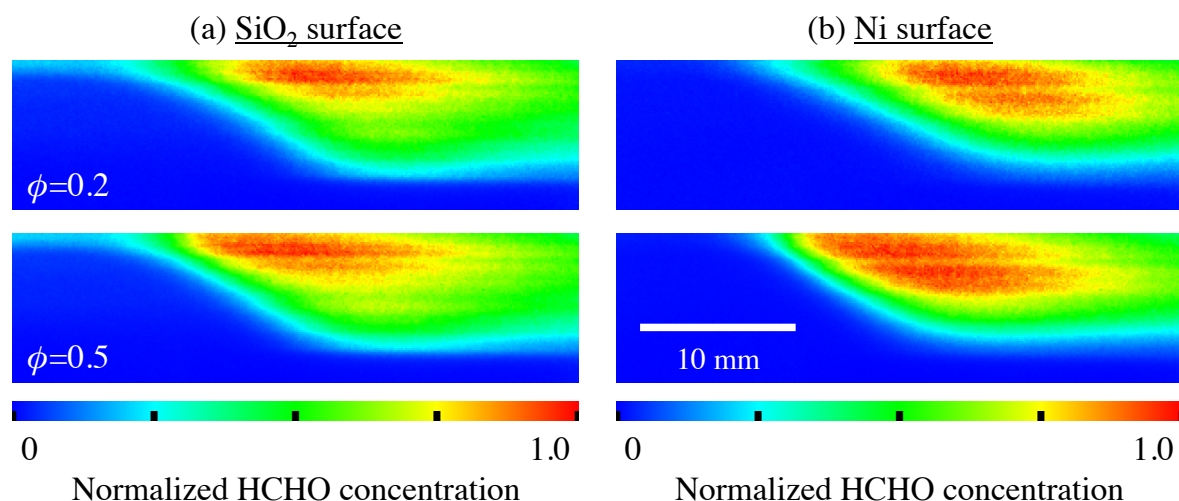


Fig 5.1 HCHO distribution in the cool flame formed on either of the  $\text{SiO}_2$  or Ni surface when the nozzle outlet velocity is 30 cm/s.

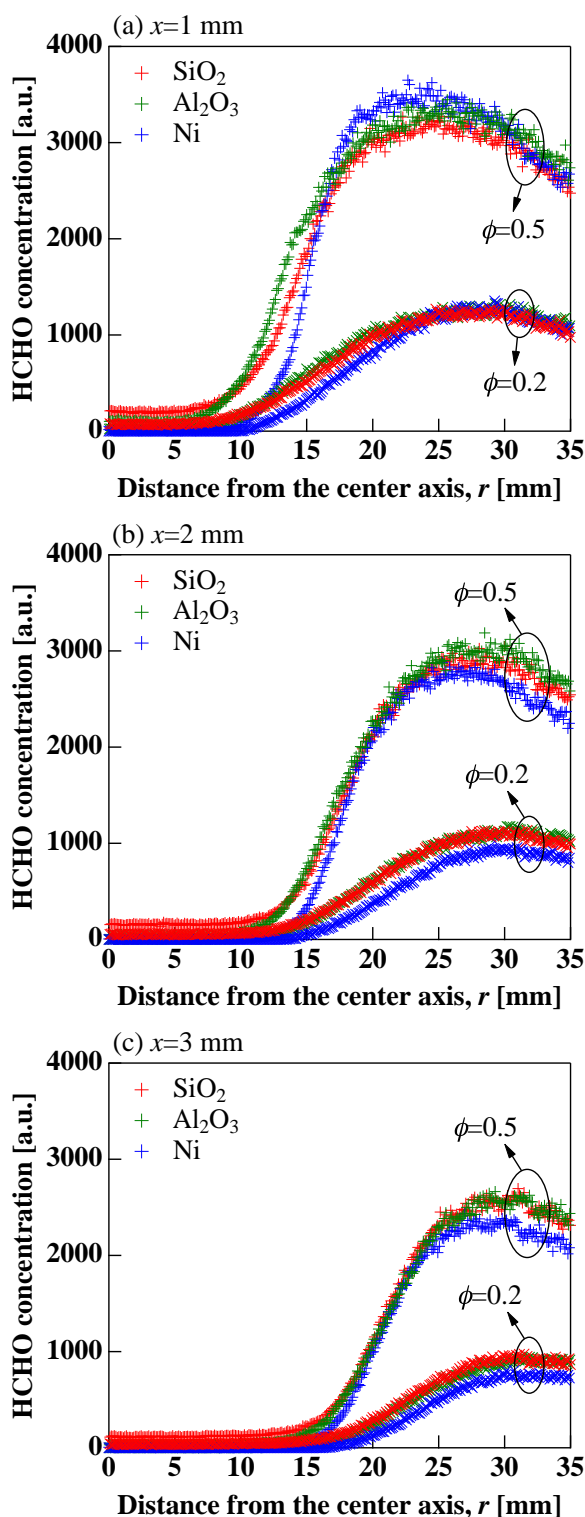


Fig 5.2 Comparison of the HCHO concentration formed on the SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ni surface when the nozzle outlet velocity is  $v_o=50$  cm/s.

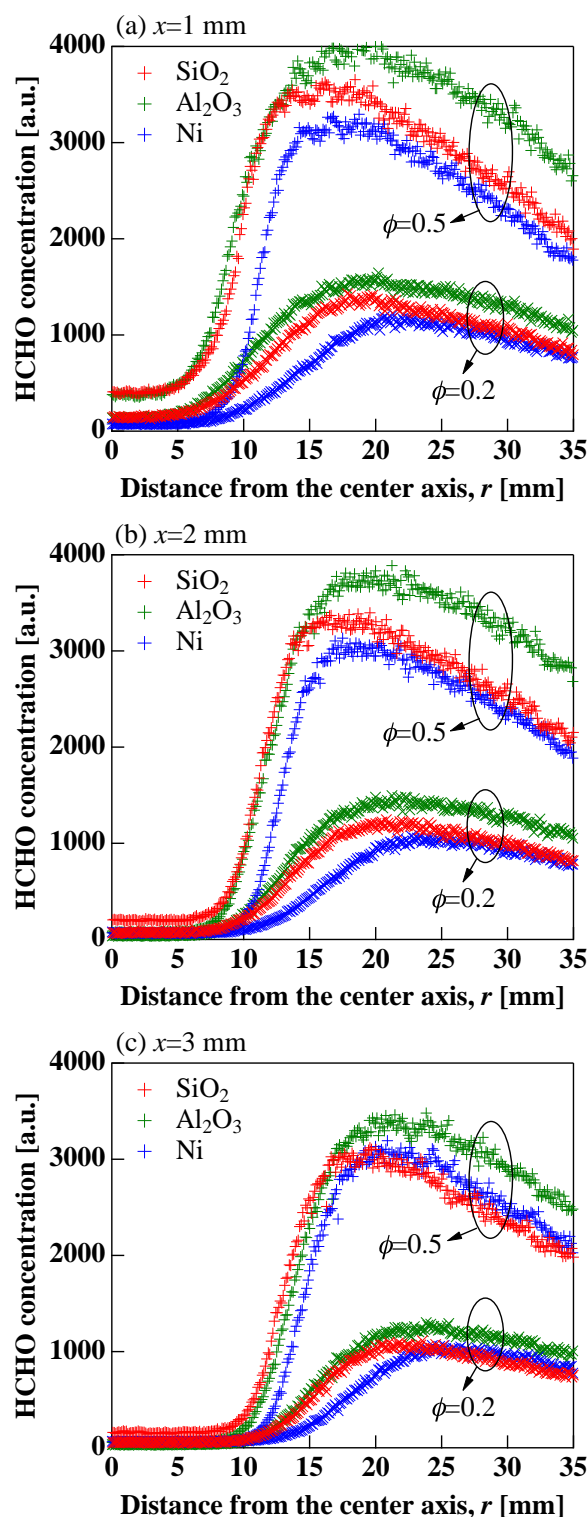


Fig 5.3 Comparison of the HCHO concentration formed on the SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ni surface when the nozzle outlet velocity is  $v_o=30$  cm/s.

余剰のラジカルプールが生じ、これらによる H-abstraction 反応の活性化により、低温酸化反応が促進される可能性がある。一方、後者は低温酸化反応を抑制する経路であり、表面反応の結果として低温反応性が弱くなる。

### 5.3 CO 分布への影響

Ni 表面上で図 4.11 の測定時と同条件で冷炎を形成し、冷炎中の CO 濃度分布を SiO<sub>2</sub> と比較した結果を図 5.4 に示す。Ni 表面では、SiO<sub>2</sub> より CO の濃度値が減少し、その生成が遅れる傾向を得た。前述のように、冷炎における CO 分子の生成には、R1 の低温酸化反応シーケンスと、R2~R5 の QOOH → HCHO → HCO → CO の 2 つの経路が大きく寄与する。Ni での表面反応による低温酸化反応の抑制を仮定すると、前者の影響による CO 生成率の減少が生じる。一方、2 つの表面での分布の違いは、図 5.2a に示した HCHO 濃度の比較結果と類似するが、後者の経路を考慮すれば、系の HCHO の濃度低下は CO 濃度の減少につながるため、両方の影響を受けていると考えられる。

### 5.4 火炎温度への影響

図 5.5 は、SiO<sub>2</sub> と Ni 表面で形成された冷炎の火炎温度を、壁面から同一な位置で比較した結果である。Ni 表面で、冷炎の火炎温度が著しく減少することが分かる。また、その減少量の最大値は、 $x = 1$  mm で約 70 K、 $x = 3$  mm で約 90 K となり、壁面から離れるほど大き

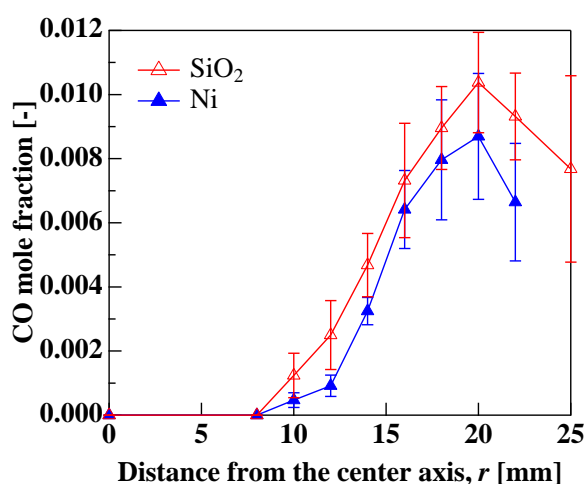


Fig 5.4 Comparison of CO distribution in the cool flame between the SiO<sub>2</sub> and Ni surface.

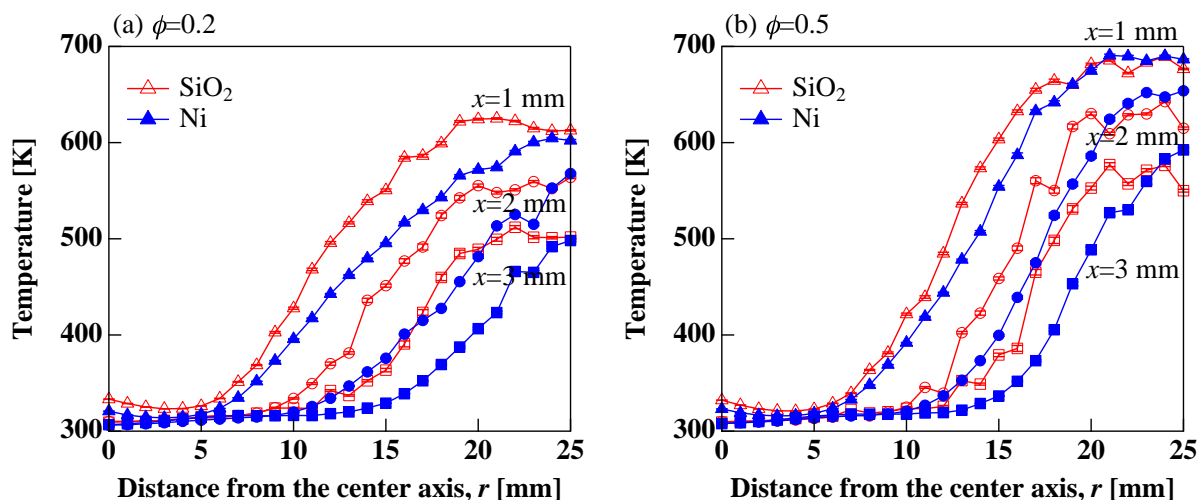


Fig 5.5 Comparison of the flame temperature on the SiO<sub>2</sub> and Ni surface when the nozzle outlet velocity is  $v_0=50$  cm/s.

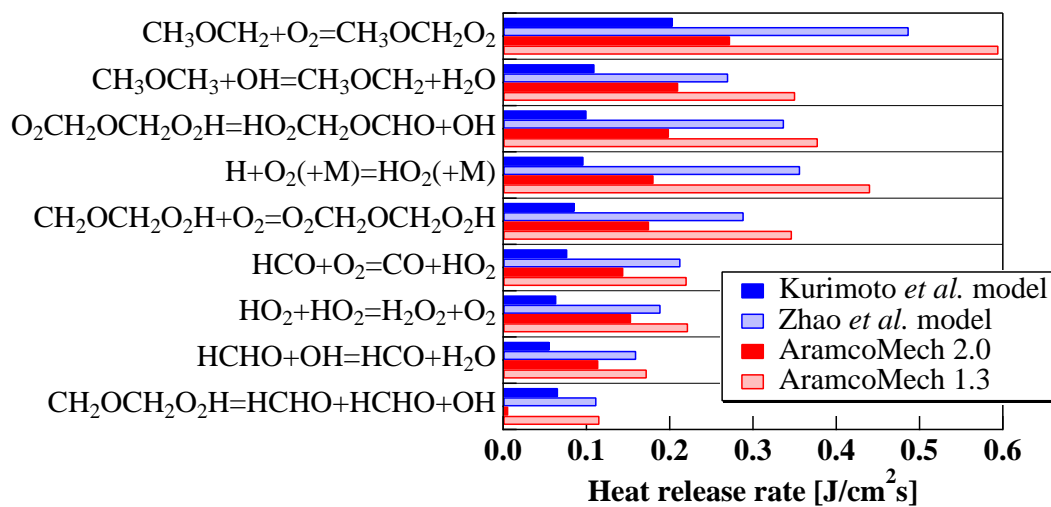


Fig 5.6 Comparison of the heat release rate evaluated from 4 models through 1-D analysis.

くなる傾向を示す。さらに、減少量の最大値を取る位置は当量比に依存し、0.5の当量比で多少中心軸近くに移動するが、その絶対値の当量比依存性は見られない。

冷炎の火炎温度は、低温酸化反応の発熱反応に依存する。そこで、当量比0.2の条件における1次元数値解析結果に対して各反応における熱発生率を求めた。その中、支配的な熱発生を伴う9個の反応を図5.6に示す。反応モデルによるばらつきはあるものの、図2.1に示した  $\text{RH} + \text{OH} = \text{R} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 11\%$ ),  $\text{R} + \text{O}_2 = \text{RO}_2$  ( $15\sim 21\%$ ),  $\text{QOOH} + \text{O}_2 = \text{O}_2\text{QOOH}$

Table 5.3 Radical recombination model. B(s) is a bare site on the surface.

#	Reaction	$S_0$	$A$
1	$\text{CH}_3 + \text{B(s)} = \text{CH}_3(\text{s})$	1	-
2	$\text{H} + \text{B(s)} = \text{CH}_3(\text{s})$	1	-
3	$\text{OH} + \text{B(s)} = \text{OH(s)}$	1	-
4	$\text{O} + \text{B(s)} = \text{O(s)}$	1	-
5	$\text{HO}_2 + 2\text{B(s)} = \text{OH(s)} + \text{O(s)}$	1	-
6	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{B(s)} = 2\text{OH(s)}$	1	-
7	$2\text{CH}_3(\text{s}) = \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{B(s)}$	-	$3.7 \times 10^{21}$
8	$2\text{H(s)} = \text{H}_2 + 2\text{B(s)}$	-	$3.7 \times 10^{21}$
9	$2\text{OH(s)} = \text{H}_2\text{O} + \text{O(s)} + \text{B(s)}$	-	$3.7 \times 10^{21}$
10	$2\text{O(s)} = \text{O}_2 + 2\text{B(s)}$	-	$3.7 \times 10^{21}$
11	$\text{CH}_3(\text{s}) + \text{H(s)} = \text{CH}_4 + 2\text{B(s)}$	-	$3.7 \times 10^{21}$
12	$\text{OH(s)} + \text{H(s)} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{B(s)}$	-	$3.7 \times 10^{21}$

( $\sim 10\%$ ),  $\text{O}_2\text{QOOH} = \text{ket} + \text{OH}$  ( $\sim 11\%$ ) といった低温酸化反応の主要シーケンスが全熱発生率の半分以上を占める。従って、火炎温度の低下として現れる表面反応による低温酸化反応の抑制効果と、上述した HCHO と CO の濃度減少の傾向を同時に満足する表面反応モデルの提唱が必要である。

## 5.5 ラジカル再結合モデル

表 5.3 に、 $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$  ラジカルと  $\text{H}_2\text{O}_2$  の表面への吸着と、吸着種どうしの再結合と脱離により、 $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  を生成する表面反応モデルを示す [91, 92]。全ての吸着反応において、化学種が表面に衝突した後、表面に吸着される確率を表す初期吸着係数 (Initial sticking coefficient)  $S_0$  を 1 と仮定し、再結合反応における頻度因子  $A$  は  $3.7 \times 10^{21}$  とした [59]。従って、吸着反応より再結合の反応速度が十分速い吸着律速の条件である。2 次元数値解析において、上記の表面反応モデルを仮定し、再度解析を行った。気相の反応モデルには、栗本らのモデルを用いた。当量比とノズル出口平均流速は、それぞれ 0.2, 50 cm/s である。

図 5.7a に、表面反応の有無による OH 濃度分布の変化を示す。OH の表面吸着反応により、壁面における OH 濃度が 1 桁程度減少するが、 $x=1$  mm の位置では、表面反応が濃度分

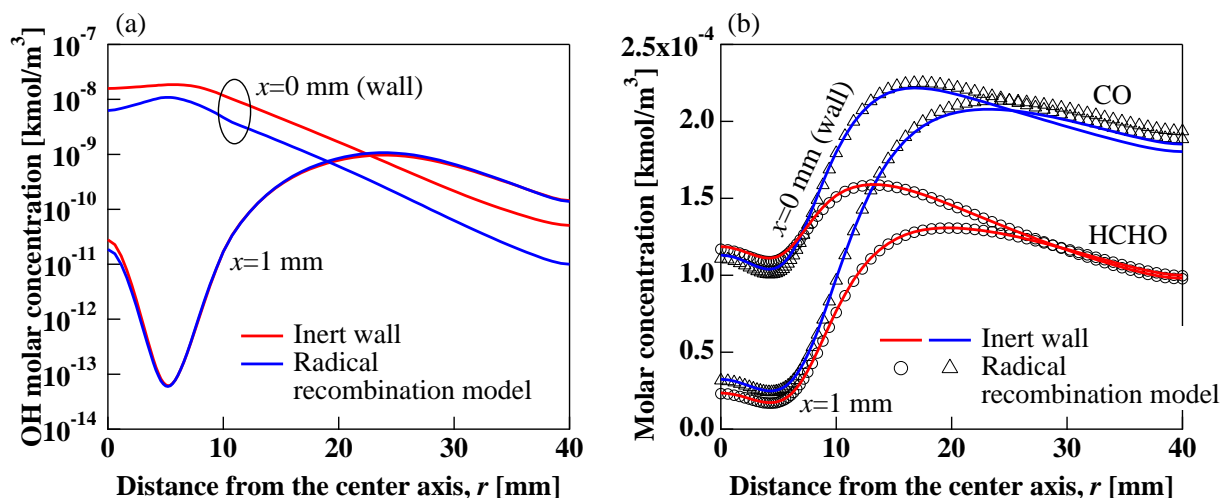


Fig 5.7 Distribution of (a) OH, (b) HCHO and CO with and without the surface reaction of table 5.3.

布にあまり影響していないことが判る．図 5.7b に，表面反応の考慮が HCHO と CO の濃度分布に及ぼす影響を示す．ラジカルの表面吸着モデルの考慮は，吸着種の気相濃度には直接影響するが，低温酸化反応の生成物の濃度分布はほとんど変化させない．従って，熱炎において有効なラジカル再結合のモデルが冷炎の場合には適用できず，冷炎を対象とした新たな表面反応モデルの構築が必要であるといえる．



## 5.6 本章のまとめ

本研究では、加熱壁の表面に  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  の薄膜をそれぞれ形成することで、熱的境界条件を同一に保ったまま、壁面の化学的效果のみの変化を可能とした。壁面材質が冷炎や低温酸化反応に与える影響に関する定量計測を行い、以下の結論を得た。

- ・ 冷炎においても、壁面材質による顕著な化学的效果が現れることを明らかにした。
- ・ Ni 表面では  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面に比べ、 $\text{HCHO}$  の生成が下流側に遅れ、表面近傍における  $\text{HCHO}$  濃度も減少する。
- ・ Ni 表面では  $\text{SiO}_2$  表面に比べ、表面近傍における  $\text{CO}$  濃度が減少し、濃度低下の傾向は  $\text{HCHO}$  における傾向と類似する。
- ・ Ni 表面では  $\text{SiO}_2$  表面に比べ、壁面近傍における火炎温度が約 70 K 程度低下する。燃料濃度の増加に伴い、中心軸近くでの温度差が大きくなるが、減少量は当量比に依存しない。
- ・ Ni 表面における  $\text{HCHO}$  と  $\text{CO}$  濃度の減少と火炎温度低下は、壁面の化学的效果による気相中の低温酸化反応の抑制を示唆する。

# 第 6 章

## 結論

本研究では、燃料と酸化剤の予混合気を加熱壁面に衝突させることで、壁により安定化される冷炎を形成する新しい方法を提案し、DME に対する従来の低温酸化反応モデルの検証を行うとともに、冷炎における壁面の化学的効果の定量計測を行い、以下の結論を得た。

- ・ 1次元数値解析により、壁により安定化される DME 予混合気冷炎が存在可能であることを示した。壁面温度 700 K、当量比 0.2 の条件で、冷炎の最高温度が壁温より低くなる領域が現れ、この区間では冷炎が確実に着火する。熱炎とは異なり、冷炎の可燃条件は当量比の影響をあまり受けない。
- ・ 2次元数値解析においても、1次元解析と同様の結果を得た。低温酸化反応モデルによって冷炎の火炎温度や HCHO などの濃度分布に違いがあるものの、定性的には類似の特性となる。
- ・ DME・酸素予混合気の燃焼場に対する HCHO-PLIF 計測において、酸素による HCHO 蛍光の消光効果を考慮する必要があることを示し、2次元数値解析結果を用いた消光の影響の補正方法を提案した。
- ・ 数値解析で定めた条件において、実際に冷炎が着火し、壁面で安定化した定常冷炎が形成できることを初めて明らかにした。通常熱炎が安定に存在できない極めて希薄な条件でも、冷炎が安定化する。
- ・ 本研究の冷炎では、壁に沿って分布する HCHO と CO の発生が特徴的である。冷炎中の HCHO 分布は、従来の反応モデルによる数値解析結果と定性的に一致する。また、火炎温度分布に関しては、低温酸化反応が比較的抑えている反応モデルと良く一致する。
- ・ 低温酸化反応において、CO の生成は HCHO より遅れるため、反応モデルによる相違が顕著に現れる。冷炎中の CO 濃度分布は、栗本らのモデルを用いた計算結果と定量的に一致する。
- ・ 加熱壁の表面に  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  の薄膜をそれぞれ形成することで、熱的境界条件を同一に保ったまま、壁面の化学的効果の定量計測を行った。Ni 表面では、 $\text{SiO}_2$  表面に比べ、冷炎中の HCHO と CO 濃度の減少、火炎温度の低下など、顕著な化学的効果が現れ、気相中の低温酸化反応が抑制されることが明らかになった。

## 参考文献

- [1] 経済産業省資源エネルギー庁, “平成 28 年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書 2017),” 2017.
- [2] International Energy Agency “Energy balances of OECD countries,” 2015.
- [3] 経済産業省資源エネルギー庁, “2030 年エネルギーミックス必達のための対策 ~ 省エネ, 再エネ等 ~,” 2017.
- [4] 経済産業省, “長期エネルギー需給見通し,” 2015.
- [5] J. E. Dec, “Advanced compression-ignition engines-understanding the in-cylinder processes,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, no. 2, pp. 2727-2742, 2009.
- [6] D. Vuilleumier, H. Selim, R. Dibble, and M. Sarathy, “Exploration of heat release in a homogeneous charge compression ignition engine with Primary reference fuels,” *SAE Technical Paper 2013-01-2622*, 2013.
- [7] F. L. Dryer, “Chemical kinetic and combustion characteristics of transportation fuels,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 35, no. 1, pp. 117-144, 2015.
- [8] A. E. Lutz, R. J. Kee, and J. A. Miller, “SENKIN: a Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis,” *Sandia National Laboratories Report, SAND-87-8248*, 1988.
- [9] Mechanism Downloads, Combustion Chemistry Centre, National University of Ireland Galway Homepage. URL: <http://c3.nuigalway.ie/mechanisms.html>
- [10] U. Burke, K. P. Somers, P. O 'Toole, C. M. Zinner, N. Marquet, G. Bourque, E. L. Petersen, W. K. Metcalfe, Z. Serinyel, and H. J. Curran, “An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures,” *Combustion and Flame*, vol. 162, no. 2, pp. 315-330, 2015.

- [11] H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook, "A comprehensive modeling study of *n*-heptane oxidation," *Combustion and Flame*, vol. 114, no. 1-2, pp. 149-177, 1998.
- [12] H. J. Curran, Lecture Note in "Chemical kinetic modeling for combustion," Princeton-Combustion Institute Summer School on Combustion, 2016.
- [13] Y. Ju, J. K. Lefkowitz, C. B. Reuter, S. H. Won, X. Yang, S. Yang, W. Sun, Z. Jiang, and Q. Chen, "Plasma Assisted Low Temperature Combustion," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 36, no. 1, pp. 85-105, 2015.
- [14] F. Battin-Leclerc, "Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates," *Progress in Energy Combustion Science*, vol. 34, no. 4, pp. 440-498, 2008.
- [15] C. K. Law, "Combustion physics," Cambridge University Press, 2006.
- [16] H. Davy, "Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, with an account of a method of preserving a continued light in mixtures of inflammable gases and air without flame," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 107, no. 5, pp. 77-85, 1817.
- [17] W. H. Perkin, "LVII. Some observations on the luminous incomplete combustion of ether and other organic bodies," *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 41, pp. 363-367, 1882.
- [18] H. J. Emeléus, "CCXXIX.-The light emission from the phosphorescent flames of ether, acetaldehyde, propaldehyde, and hexane," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1733-1739, 1929.
- [19] P. G. Lignola and E. Reverchon, "Cool flames," *Progress in Energy Combustion Science*, vol. 13, no. 1, pp. 75-96, 1987.

- [20] Y. Ohta and M. Furutani, " Identification of cool and blue flames in compression ignition, " *Archivum Combustionis, Polish Academy of Sciences*, vol. 11, no. 1-2, pp. 43-52, 1991.
- [21] P. G. Lignola, E. Reverchon, and R. Piro, " Dynamics of combustion processes of *n*-heptane, *i*-octane and their mixtures and knocking, " *Symposium (International) on Combustion*, vol. 20, no. 1, pp. 123-131, 1985.
- [22] P. R. Ballinger and P. R. Ryason, " Isolated stable cool flames of hydrocarbons, " *Symposium (International) on Combustion*, vol. 13, no. 1, pp. 271-277, 1971.
- [23] H. Oshibe, H. Nakamura, T. Tezuka, S. Hasegawa, and K. Maruta, " Stabilized three-stage oxidation of DME/air mixture in a micro flow reactor with a controlled temperature profile, " *Combustion and Flame*, vol. 157, no. 8, pp. 1572-1580, 2010.
- [24] A. Yamamoto, H. Oshibe, H. Nakamura, T. Tezuka, S. Hasegawa, and K. Maruta, " Stabilized three-stage oxidation of gaseous *n*-heptane/air mixture in a micro flow reactor with a controlled temperature profile, " *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, no. 2, pp. 3259-3266, 2011.
- [25] R. Tatsumi, H. Nakamura, S. Hasegawa, T. Tezuka, and K. Maruta, " Study on low temperature oxidation with a separated cool flame of *n*-heptane in a micro flow reactor with a controlled temperature profile, " *26th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS)*, Boston, USA, Jul. 30-Aug. 4, (2017), p. 920.
- [26] M. Foster and H. Pearlman, " Cool flames at terrestrial, partial, and near-zero gravity, " *Combustion and Flame*, vol. 147, no. 1-2, pp. 108-117, 2006.
- [27] M. Foster and H. Pearlman, " Cool flame propagation speeds, " *Combustion Science and Technology*, vol. 179, no. 7, pp. 1349-1360, 2007.
- [28] V. Nayagam, D. L. Dietrich, P. V. Ferkul, M. C. Hicks, and F. A. Williams, " Can cool flames support quasi-steady alkane droplet burning?, " *Combustion and Flame*, vol. 159,

- no. 12, pp. 3583-3588, 2012.
- [29] T. I. Farouk and F. L. Dryer, "Isolated *n*-heptane droplet combustion in microgravity: 'Cool Flames' - Two-stage combustion," *Combustion and Flame*, vol. 161, no. 2, pp. 565-581, 2014.
- [30] G. Paczko, N. Peters, K. Seshadri, and F. A. Williams, "The role of cool-flame chemistry in quasi-steady combustion and extinction of *n*-heptane droplets," *Combustion Theory and Modelling*, vol. 7830, no. 2014, pp. 1-17, 2014.
- [31] V. Nayagam, D. L. Dietrich, M. C. Hicks, and F. A. Williams, "Cool-flame extinction during *n*-alkane droplet combustion in microgravity," *Combustion and Flame*, vol. 162, no. 5, pp. 2140-2147, 2015.
- [32] V. Nayagam, D. L. Dietrich, and F. A. Williams, "Partial-burning regime for quasi-steady droplet combustion supported by cool flames," *AIAA Journal*, vol. 54, no. 4, pp. 1-5, 2016.
- [33] F. A. Williams, F. L. Dryer, T. Farouk, V. Nayagam, and D. L. Dietrich, "Cool flame combustion experiment (cool combustion, CFI)," a Science Requirements Document (SRD) submitted to the National Aeronautics and Space Administration, 2014.
- [34] S. H. Won, B. Jiang, P. Diévert, C. H. Sohn, and Y. Ju, "Self-sustaining *n*-heptane cool diffusion flames activated by ozone," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 35, no. 1, pp. 881-888, 2015.
- [35] C. H. Sohn, J. W. Son, S. H. Won, and Y. Ju, "Computational studies of diffusion cool flame structures of *n*-heptane with/without ozone sensitization with a reduced chemistry," *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 29, no. 3, pp. 1297-1305, 2015.
- [36] C. H. Sohn, H. S. Han, C. B. Reuter, Y. Ju, and S. H. Won, "Thermo-kinetic dynamics of near-limit cool diffusion flames," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 36, no. 1, pp. 1329-1337, 2017.

- [37] A. Alfazazi, A. Al-Omier, A. Secco, H. Selim, Y. Ju, and S. M. Sarathy, "Cool diffusion flames of butane isomers activated by ozone in the counterflow," *Combustion and Flame*, vol. 191, pp. 175-186, 2018.
- [38] Y. Ju, C. B. Reuter, and S. H. Won, "Numerical simulations of premixed cool flames of dimethyl ether/oxygen mixtures," *Combustion and Flame*, vol. 162, no. 10, pp. 3580-3588, 2015.
- [39] C. B. Reuter, S. H. Won, and Y. Ju, "Experimental study of the dynamics and structure of self-sustaining premixed cool flames using a counterflow burner," *Combustion and Flame*, vol. 166, pp. 125-132, 2016.
- [40] C. B. Reuter, S. H. Won, and Y. Ju, "Flame structure and ignition limit of partially premixed cool flames in a counterflow burner," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 166, pp. 125-132, 2016.
- [41] M. Hajilou, T. Ombrello, S. H. Won, and E. Belmont, "Experimental and numerical characterization of freely propagating ozone-activated dimethyl ether cool flames," *Combustion and Flame*, vol. 176, pp. 326-333, 2017.
- [42] F. E. Alam, S. H. Won, F. L. Dryer, and T. I. Farouk, "Ozone assisted cool flame combustion of sub-millimeter sized *n*-alkane droplets at atmospheric and higher pressure," *Combustion and Flame*, 2018. (in press)
- [43] C. B. Reuter, M. Lee, S. H. Won, and Y. Ju, "Study of the low-temperature reactivity of large *n*-alkanes through cool diffusion flame extinction," *Combustion and Flame*, vol. 179, pp. 23-32, 2017.
- [44] Y. Ju, "On the propagation limits and speeds of premixed cool flames at elevated pressures," *Combustion and Flame*, vol. 178, pp. 61-69, 2017.
- [45] C. B. Reuter, E. Lin, and Y. Ju, "Pressure and Radiation Effects on the Dynamics of



- Hot and Cool Diffusion Flames, " 26th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Boston, USA, Jul. 30-Aug. 4, (2017), p. 1073.
- [46] Y. Ju, E. Lin, and C. B. Reuter, " The effect of radiation on the dynamics of near limit cool flames and hot flames, " 55th AIAA Aerospace Sciences Meeting, Texas, USA, Jan. 9-13, (2017), p. 1965.
- [47] S. Deng, P. Zhao, D. Zhu, and C. K. Law, " NTC-affected ignition and low-temperature flames in nonpremixed DME/air counterflow, " *Combustion and Flame*, vol. 161, no. 8, pp. 1993-1997, 2014.
- [48] P. Zhao, W. Liang, S. Deng, and C. K. Law, " Initiation and propagation of laminar pre-mixed cool flames, " *Fuel*, vol. 166, pp. 477-487, 2016.
- [49] W. Liang and C. K. Law, " Extended flammability limits of n -heptane/air mixtures with cool flames, " *Combustion and Flame*, vol. 185, pp. 75-81, 2017.
- [50] H. Zhao, X. Yang, and Y. Ju, " Kinetic studies of ozone assisted low temperature oxidation of dimethyl ether in a flow reactor using molecular-beam mass spectrometry, " *Combustion and Flame*, vol. 173, pp. 187-194, 2016.
- [51] N. Kurimoto, B. Brumfield, X. Yang, T. Wada, P. Diévert, G. Wysocki, and Y. Ju, " Quantitative measurements of HO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and intermediate species in low and intermediate temperature oxidation of dimethyl ether, " *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 35, no. 1, pp. 457-464, 2015.
- [52] Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov, and F. L. Dryer, " Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether, " *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 40, no. 1, pp. 1-18, 2008.
- [53] W. K. Metcalfe, S. M. Burke, S. S. Ahmed, and H. J. Curran, " A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> hydrocarbon and oxygenated fuels, " *International*

- Journal of Chemical Kinetics, vol. 45, no. 10, pp. 638-675, 2013.
- [54] T. Poinso, D. Haworth, and G. Bruneaux, "Direct simulation and modeling of flame-wall interaction for premixed turbulent combustion," *Combustion and Flame*, vol. 95, no. 1-2, pp. 118-132, 1993.
- [55] Y. Saiki and Y. Suzuki, "Effect of wall surface reaction on a methane-air premixed flame in narrow channels with different wall materials," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, no. 2, pp. 3395-3402, 2013.
- [56] 齋木 悠, 鈴木 雄二, "マイクロチャンネル内メタン・空気予混合火炎における金属壁面の化学的效果," *日本燃焼学会誌*, 56 巻, 175 号, pp. 80-87, 2014.
- [57] Y. Saiki, Y. Fan, and Y. Suzuki, "Radical quenching of metal wall surface in a methane-air premixed flame," *Combustion and Flame*, vol. 162, no. 10, pp. 4036-4045, 2015.
- [58] S. Wan, Y. Fan, and Y. Suzuki, "Investigation of wall chemical effect on weak flame with GC and PLIF," *11th Asia-Pacific Conference on Combustion (ASPACC)*, Sydney, Australia, Dec. 10-14, (2017), p. 396.
- [59] 万 遂, "Weak flame の低温酸化反応における壁面の化学的效果," *東京大学博士論文*, 2017.
- [60] P. Dagaut, C. Daly, J. M. Simmie, and M. Cathonnet, "The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500-1600 K): Experiments and kinetic modeling," *Symposium (International) on Combustion*, vol. 27, no. 1, pp. 361-369, 1998.
- [61] H. J. Curran, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, P. Dagaut, J. C. Boettner, and M. Cathonnet, "A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 30, no. 3, pp. 229-241, 1998.
- [62] J. C. Prince and F. A. Williams, "A short reaction mechanism for the combustion of dimethyl-ether," *Combustion and Flame*, vol. 162, no. 10, pp. 3589-3595, 2015.

- [63] E. E. Dames, A. S. Rosen, B. W. Weber, C. W. Gao, C. J. Sung, and W. H. Green, "A detailed combined experimental and theoretical study on dimethyl ether/propane blended oxidation," *Combustion and Flame*, vol. 168, pp. 310-330, 2016.
- [64] T. Yamada, J. W. Bozzelli, and T. H. Lay, "Comparisons of CBS-q and G2 calculations on thermodynamic properties, transition states, and kinetics of dimethyl-ether + O<sub>2</sub> reaction system," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 32, no. 7, pp. 435-452, 2000.
- [65] R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke, J. A. Miller, and E. Meeks, "PREMIX: a Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames," Sandia National Laboratories Report, SAND-85-8249, 1985.
- [66] V. Giovangigli and M. D. Smooke, "Calculation of extinction limits for premixed laminar flames in a stagnation point flow," *Journal of Computational Physics*, vol. 68, no. 2, pp. 327-345, 1987.
- [67] R. J. Kee, J. A. Miller, G. H. Evans, and G. Dixon-lewis, "A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 22, no. 2, pp. 1479-1494, 1988.
- [68] Y. Ju, H. Guo, K. Maruta, and F. Liu, "On the extinction limit and flammability limit of non-adiabatic stretched methane-air premixed flames," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 342, pp. 315-334, 1997.
- [69] Paul H. Rabinowitz, "Applications of bifurcation theory," Academic Press, Inc., 1977.
- [70] M. Nishioka, C. K. Law, and T. Takeno, "A flame-controlling continuation method for generating S-curve responses with detailed chemistry," *Combustion and Flame*, vol. 104, no. 3, pp. 328-342, 1996.
- [71] A. Alkidas and P. Durbetaki, "Ignition of a gaseous mixture by a heated surface," *Combustion Science and Technology*, vol. 7, no. 3, pp. 135-140, 1973.

- [72] X. Song, L. D. Schmidt, and R. Aris, "The ignition criteria for stagnation-point flow: Semenov-Frank-Kamenetski or van 't Hoff," *Combustion Science and Technology*, vol. 75, no. 4-6, pp. 311-331, 1991.
- [73] D. G. Vlachos, L. D. Schmidt, and R. Aris, "Ignition and extinction of flames near surfaces: Combustion of H<sub>2</sub> in air," *Combustion and Flame*, vol. 95, no. 3, pp. 313-335, 1993.
- [74] D. G. Vlachos, L. D. Schmidt, and R. Aris, "Ignition and extinction of flames near surfaces: Combustion of CH<sub>4</sub> in air," *AIChE Journal*, vol. 40, no. 6, pp. 1005-1017, 1994.
- [75] C. L. Tien, "Thermal Radiation Properties of Gases," *Advances in Heat Transfer*, vol. 5, pp. 253-324, 1968.
- [76] 高千穂化学工業株式会社, "ジメチルエーテル化学物質等安全データシート," TKMS-20433G, 2011.
- [77] 伊藤 英覚, 小林 陵二. "低乱風洞の設計方法," *ターボ機械*, 9 巻, 4 号, pp. 211-218, 1981.
- [78] P. Bradshaw and R. C. Pankhurst, "The design of low-speed wind tunnels," *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 5, pp. 1-69, 1964.
- [79] 流れの計測懇談会編, "LDV (レーザ・ドップラ流速計)の基礎と応用," 日刊工業新聞社, 1980.
- [80] レーザ計測ハンドブック編集委員会編, "レーザ計測ハンドブック," 丸善, 1993.
- [81] S. J. Strickler and R. J. Barnhart, "Absolute vibronic intensities in the  $^1A_2 \leftarrow ^1A_1$  absorption spectrum of formaldehyde," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, no. 4, pp. 448-455, 1982.
- [82] J. E. Harrington and K. C. Smyth, "Laser-induced fluorescence measurements of

- formaldehyde in a methane/air diffusion flame, " *Chemical Physics Letters*, vol. 202, no. 3-4, pp. 196-202, 1993.
- [83] C. Brackmann, J. Nygren, X. Bai, Z. Li, H. Bladh, B. Axelsson, I. Denbratt, L. Koopmans, P. E. Bengtsson, and M. Aldén, " Laser-induced fluorescence of formaldehyde in combustion using third harmonic Nd:YAG laser excitation, " *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 59, no. 14, pp. 3347-3356, 2003.
- [84] M. Barret, S. Houdier, and F. Domine, " Thermodynamics of the formaldehyde-water and formaldehyde-ice systems for atmospheric applications, " *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 3, pp. 307-317, 2011.
- [85] Y. Yamasaki and A. Tezaki, " Non-linear pressure dependence of A-state fluorescence lifetime of formaldehyde, " *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 80, no. 7, pp. 791-795, 2005.
- [86] O. Johansson, J. Bood, A. Arvidsson, B. Li, and M. Aldén, " Fluorescence lifetime imaging in a flame, " *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, no. 1, pp. 807-813, 2011.
- [87] O. Stern and M. Volmer. " The extinction period of fluorescence. " *Physikalische Zeitschrift*, vol. 20, pp. 183-188, 1919.
- [88] W. M. Vaughan and G. Weber, " Oxygen quenching of pyrenebutyric acid fluorescence in water. a dynamic probe of the microenvironment, " *Biochemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 464-473, 1970.
- [89] P. R. N. Childs, J. R. Greenwood, and C. A. Long, " Review of temperature measurement, " *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 8, pp. 2959-2978, 2000.
- [90] 海藤 直記, " 壁面で安定化された冷炎における温度分布計測に関する研究, " 東京大学卒業論文, 2018.
- [91] P. Aghalayam, P.-A. Bui, and D. G. Vlachos, " The role of radical wall quenching in flame

- 
- stability and wall heat flux: hydrogen-air mixtures, " *Combustion Theory Modelling*, vol. 2, no. 4, pp. 515-530, 1998.
- [92] S. Raimondeau, D. Norton, D. G. Vlachos, and R. I. Masel, " Modeling of high-temperature microburners, " *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, no. 1, pp. 901-907, 2002.

## 研究成果

### ジャーナル論文

- M. Lee, Y. Fan, C. B. Reuter, Y. Ju, and Y. Suzuki,  
“ DME/Oxygen Wall-Stabilized Premixed Cool Flame, ”  
Proceedings of the Combustion Institute, 2018. (accepted)
- C. B. Reuter, M. Lee, S. H. Won, and Y. Ju,  
“ Study of the Low-Temperature Reactivity of Large n-Alkanes through Cool Diffusion  
Flame Extinction, ”  
Combustion and Flame, vol. 179, pp. 23-32, 2017.
- M. Lee, K. Morimoto, and Y. Suzuki,  
“ Development of MEMS Wireless Wall Temperature Sensor for Combustion Studies, ”  
Measurement Science and Technology, vol. 28, no. 3, 035101, 2017.

### 国際会議

- M. Lee, Y. Fan, Y. Ju, and Y. Suzuki,  
“ Wall Chemical Effects on Wall-Stabilized Cool Flames, ”  
The 37th International Symposium on Combustion (Combustion 2018), Dublin, Ireland,  
Jul. 29-Aug. 8, (2018), Work-in-Progress Poster. (to be presented)
- M. Lee, Y. Fan, C. B. Reuter, Y. Ju, and Y. Suzuki,  
“ Experimental Observation and Numerical Study of Wall-Stabilized Premixed Cool  
Flames, ”  
The 37th International Symposium on Combustion (Combustion 2018), Dublin, Ireland,  
Jul. 29-Aug. 8, (2018), 1D15. (accepted)
- M. Lee, Y. Fan, C. B. Reuter, Y. Ju, and Y. Suzuki,  
“ Numerical Study and HCHO-PLIF Measurement of Wall-Stabilized Cool Flames, ”  
11th Asia-Pacific Conference on Combustion (ASPACC 2017), Sydney, Australia, Dec.

- 10-14, (2017), P248.
- T. Kwan, M. Lee, K. Morimoto, and Y. Suzuki,  
“ Cylinder Wall Temperature Measurement in the Optical Engine Using a Flexible Wireless Sensor, ”  
The 9th International Conference on Modeling and Diagnostics for Advanced Engine Systems (COMODIA 2017), Okayama, Japan, Jul. 25-28, (2017), A203.
  - C. B. Reuter, M. Lee, S. H. Won, and Y. Ju,  
“ Study of the Low-Temperature Reactivity of Large n-Alkanes through Cool Diffusion Flame Extinction, ”  
10th US National Combustion Meeting., Maryland, USA, Apr. 23-27, (2017), 2K04.
  - M. Lee, C. B. Reuter, Y. Suzuki, and Y. Ju,  
“ Numerical Study of Wall-Stabilized Cool Flames, ”  
1st Asian Conference on Thermal Sciences (ACTS 2017), Jeju, Korea, Mar. 26-30, (2017), P00731.
  - T. Kwan, M. Lee, K. Morimoto, and Y. Suzuki,  
“ Wall Temperature Measurement in a Visualization Engine Using a Flexible Wireless Sensor, ”  
1st Asian Conference on Thermal Sciences (ACTS 2017), Jeju, Korea, Mar. 26-30, (2017), P00670.
  - C. B. Reuter, M. Lee, S. H. Won, and Y. Ju,  
“ Effects of n-Alkane Chain Length on Cool Diffusion Flames, ”  
55th AIAA Aerospace Sciences Meeting, Texas, USA, Jan. 9-13, (2017), AIAA-2017-1963.
  - C. B. Reuter, M. Lee, S. H. Won, and Y. Ju,  
“ Effect of n-Alkane Chain Length on Cool Diffusion Flames, ”  
32nd Annual Meeting of the American Society for Gravitational and Space Research (ASGSR 2016), Cleveland, USA, Oct. 26-29, (2016), #165.



- M. Lee, K. Morimoto, and Y. Suzuki,  
“ Flexible Wireless Wall Temperature Sensor for Unsteady Thermal Field, ”  
The 15th International Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2015), Boston, USA, Dec. 1-4, (2015), W3B-02. (Journal of Physics: Conference Series, vol. 660, 012019.)
  
- M. Lee, K. Morimoto, and Y. Suzuki,  
“ Evaluation of Non-Contact Wall Temperature Measurement Using MEMS Wireless Sensor, ”  
JSAE/SAE International Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting (PFL 2015), Kyoto, Japan, Sep, 1-4, (2015), SAE Paper 2015-01-1997 / JSAE Paper 20159222.
  
- M. Lee, Y. Kawahara, K. Morimoto, and Y. Suzuki,  
“ MEMS Wireless Temperature Sensor for Combustion Studies, ”  
The 14th International Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2014), Awaji Island, Japan, Nov. 18-21, (2014), T1R.3. (Journal of Physics: Conference Series, vol. 557, 012077.)
  
- M. Lee and Y. Suzuki,  
“ Non-Contact Wall Temperature Measurement Using MEMS Wireless Sensor, ”  
The 35th International Symposium on Combustion (Combustion 2014), Work-in-Progress Poster, San Francisco, USA, Aug. 3-8, (2014), W4P036.

#### 国内会議

- 李敏赫, 范勇, 鈴木雄二,  
“ 壁面で安定化された冷炎における化学的干渉効果に関する研究, ”  
第55回日本伝熱シンポジウム, 札幌, 2018年5月29日-31日. (発表予定)
  
- 李敏赫, 范勇, Christopher B. Reuter, Yiguang Ju, 鈴木雄二,  
“ 壁面近傍で安定化された冷炎の数値計算とHCHO-PLIF計測, ”  
第55回燃焼シンポジウム講演会論文集, 富山, 2017年11月13日-15日, E131.

- 鈴木 雄二, 范 勇, 李 敏赫,  
“ 燃焼場における温度場の非接触計測,”  
第 144 回温度計測部会講演会, 計測自動制御学会, 板橋, 2017 年 6 月 13 日.
  
- 李 敏赫, 權 兌鎭, 森本 賢一, 鈴木 雄二,  
“ 無線センサを用いた可視化エンジンの壁温計測,”  
第 54 回燃焼シンポジウム講演会論文集, 仙台, 2016 年 11 月 23 日-25 日, A332.
  
- 李 敏赫, 森本 賢一, 鈴木 雄二,  
“ 高感度のワイヤレス温度センサを用いた燃焼場の壁温計測,”  
第 53 回日本伝熱シンポジウム講演会論文集, 大阪, 2016 年 5 月 24 日-26 日, I312.
  
- 李 敏赫, 森本 賢一, 鈴木 雄二,  
“ ワイヤレス温度センサを用いた非正常場における壁面温度計測,”  
第 53 回燃焼シンポジウム講演論文集, つくば, 2015 年 11 月 16 日-18 日, pp. 390-391.
  
- 李 敏赫, 森本 賢一, 鈴木 雄二,  
“ ポリイミド基板を用いた可撓性を有するワイヤレス温度センサの開発,”  
第 52 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 福岡, 2015 年 6 月 3 日-5 日, B211.
  
- 李 敏赫, 鈴木 雄二,  
“ MEMS ワイヤレス温度センサの開発,”  
第 52 回燃焼シンポジウム講演論文集, 岡山, 2014 年 12 月 3 日-5 日, pp. 240-241.

( 以上は, 前期を含めた博士課程中の全ての成果であり, 本博士論文の内容と関連性の低いものも一部含まれている . )

## 謝辞

鈴木研究室に配属されてから，8年を超える時間が経ちました．振り替えてみると多くの方々に大変お世話になり，お陰様で学部から博士までの全課程を修了することができたと思います．ここに記して感謝の意を表します．

指導教官の鈴木教授には，学部時から長い間ご指導頂き，大変感謝いたします．5年間の博士前・後期課程は，いつも先生が強調される「サイエンティフィックな考え方」を見に付けるための期間であったと思います．大変な時間でしたが，博士論文としては世界で誰もやっていない新しいテーマの研究に取り組ませて頂き，やりがいもたくさんありました．また，学会活動や留学を通じてより広い世界で活躍できるような場もお作り頂きました．厚くお礼を申し上げます．

博士論文審査員としてご指導頂いた，丸山教授，高木教授，塩見教授，森本講師（以上，東京大学），丸田教授（東北大学／極東連邦大学）にも，大変お世話になりました．体力と精神力には自信があった私ですが，予備審査と本審査は，体力的にも精神的も私の人生で最も辛かった記憶になりそうです．そのくらいに強く叩かれたお陰で，博士論文の完成度を一層上げることができたと思います．大変感謝いたします．また，今後とも宜しくお願い致します．特に，森本先生には修士課程から実験結果の分析やシミュレーションなどにおいて，貴重なご助言をたくさん頂きました．いつも「なぜそうなるか」という根本に問い続けるようにご刺激頂き，より思考が頑固になった気がします．大変感謝いたします．

范助教には，装置を使い方を教えて頂いただけでなく，得られた結果の考察や論文の添削といった多様な面でお世話になりました．何をお聞きしても，いつもご親切に説明して下さい，大変感謝いたします．技官の濱名様には実験装置の組み立てや機械加工，配線工事等に当たって，色々とお世話になりました．事務補佐員の合田様にも出張経費の処理や物品の購入などで大変お世話になりました．大変感謝いたします．

鈴木研究室卒業生の方々にも本論文を書き上げるまで，大変お世話になりました．栗本博士（デンソー）には，DMEの反応モデルをご提供頂き，有用に使わせて頂きました．齋木助教（名古屋工業大学）には，バーナの設計からはじめ，研究に関する多様な助言を頂きました．万博士（現，カールスルーエ工科大学）には，実験や数値解析に関して色々教えてもらい，またたくさんの議論を行い，お陰で燃焼分野への理解が一層深まったと思います．今後ともよろしくお願い致します．

また，三好助教，鈴木（邦子）研究員，卒業生の上野博士（現，名古屋大学助教），丸田氏（PwC），杵淵君（MHPS），後藤君（IHI），中島君（MHPS），盧君（JLK Inspection），現博士課程の葉氏，金（S. Kim）君，趙君，木下氏，呉君，柳君，謝君，陸君，カシディス（ナモ）

君, 現修士課程の権君, 金 (Jin) 君, 田中君, 水戸君, 松下君, 郭君, 海藤君 (現, 金子研究室) にも大変お世話になりました。皆様とは, 一日中最も長い時間を一緒に過ごしたわけですが, お陰で楽しくここまでやってこられたと思います。これからも宜しくお願いします。

修士課程から第 1 期生として参加させて頂いた東京大学博士課程教育リーディングプログラム「社会構想マネジメントを先導するグローバルリーダー養成プログラム (GSDM)」の関係者の方々にも, 感謝の言葉をお伝えします。副指導教員としてご指導くださった岸本教授 (現, 大阪大学) と国際原子力専攻の藤井教授, 担当先生方, 事務局の方々, 学生委員会のメンバーに, 大変お世話になりました。国際会議や International Field Workshop への参加, 留学などの多様な海外経験の機会を作って頂き, より国際的な人材として成長できたと思います。プログラムへに参加することで, 自分の研究が社会に与えるインパクトに関して常に悩み続ける習慣が身につきました。また, より広い視野で世界を眺めるようになりました。ありがとうございます。

本論文の提出に当たって, 機械系事務室の廣本様, 野田様にも大変お世話になりました。私の手落ちで何回もお手数かけてしまいましたが, いつも一つ一つ丁寧に説明頂き, 感謝いたします。

プリンストン大学の Yiguang Ju 教授には, 半年間の留学を受けて頂き, 大変感謝しております。燃焼という分野では素人に他ならない私でしたが, 最先端の冷炎という学問の世界にお招き頂き, 大変楽しく学ぶことができました。本論文のネタも当時に見つけたものであり, 留学していなかったら本研究も始まらなかったと思います。同研究室の Sang Hee Won 博士 (現, サウスカロライナ大学准教授), Christopher B. Reuter 氏, そして Aric Rousso 氏にも大変お世話になりました。研究のみならず生活の面でも支えて頂き, 留学を無事に終わらせることができました。プリンストンでの半年間は, 忘れられない思い出として心に仕舞っています。

東京大学という日本を代表する教育機関で勉学する機会を与えて頂きました。また, その期間中, 日本政府から経済的にご支援頂き, 苦もなく生活することができました。10 代の後半に初めてきた日本で 20 代のほとんどの時間を過ごし, 日本での生活が人生の 3 分の 1 を占めるようになりました。私にとって日本は第二の祖国のような存在です。今まで受けてきた恩が返せるように, より努力していきたいと思います。また, 日韓両国の架け橋として活躍できる人材として成長し, より友好的な日韓関係の構築にも貢献したいです。

最後に, 長い留學生活を心から支えてくださった家族と知人たちに感謝の言葉を申し上げます。ありがとうございました。これからも相変わらず温かい目で見守ってくださるよう願います。

2018 年 4 月 6 日, 李 敏赫

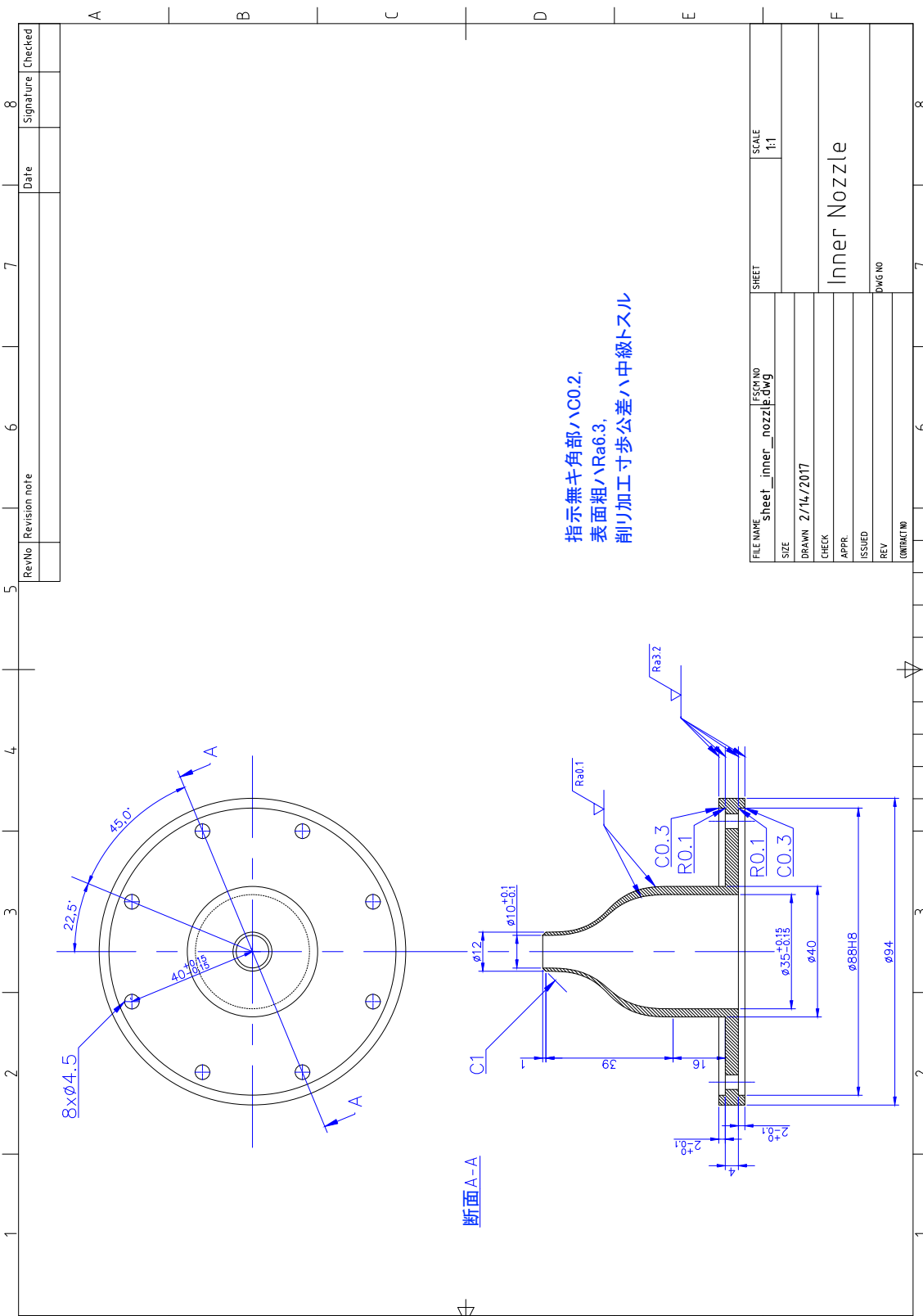
# 付録

## ノズルバーナ図面

- 内部ノズル部
- 外部ノズル部
- スクリーン固定部
- ハニカム固定部
- 流体導入部

## 加熱壁面図面

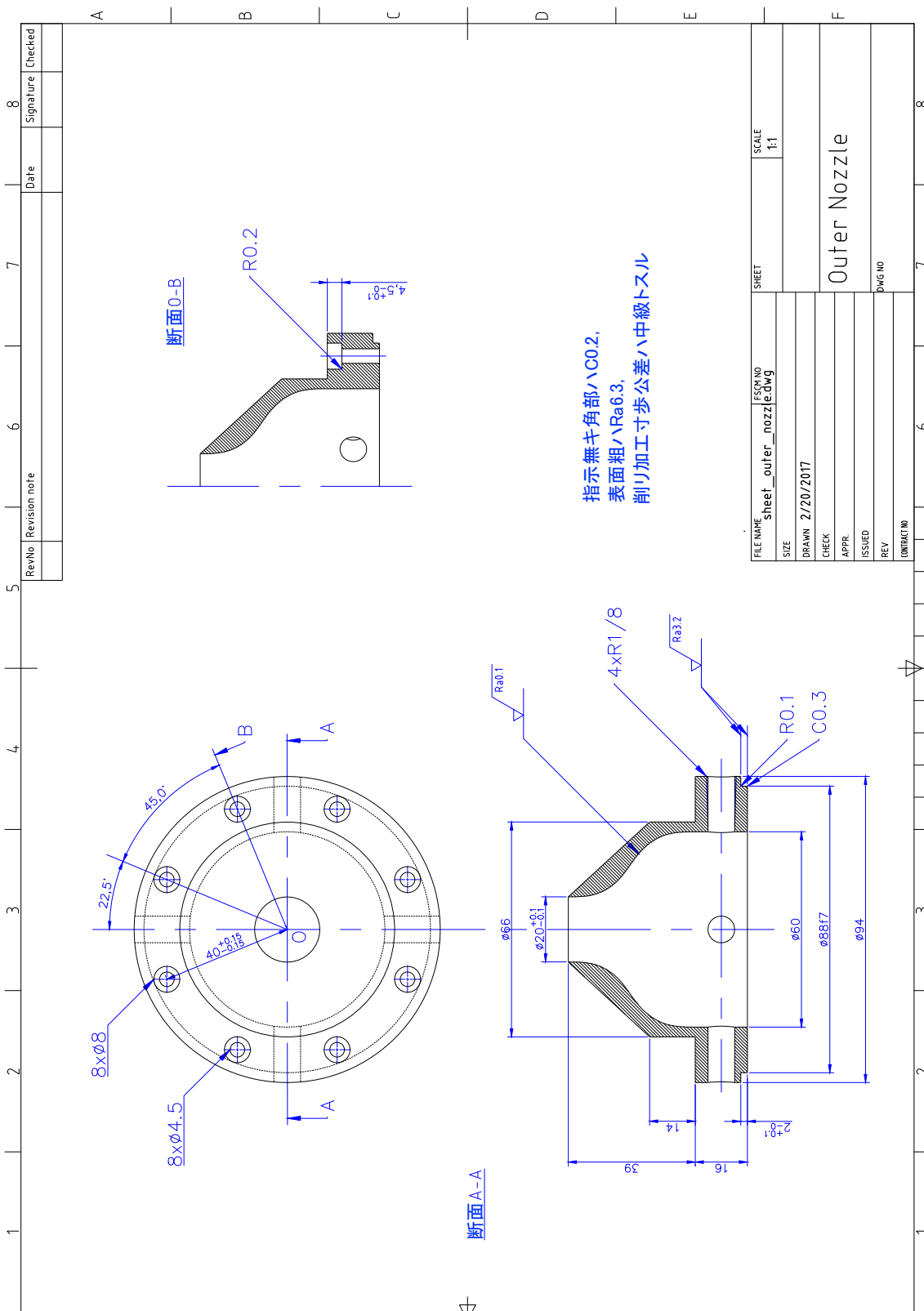
- ヒータ固定部
- ヒータカバー部
- 脱着円板部

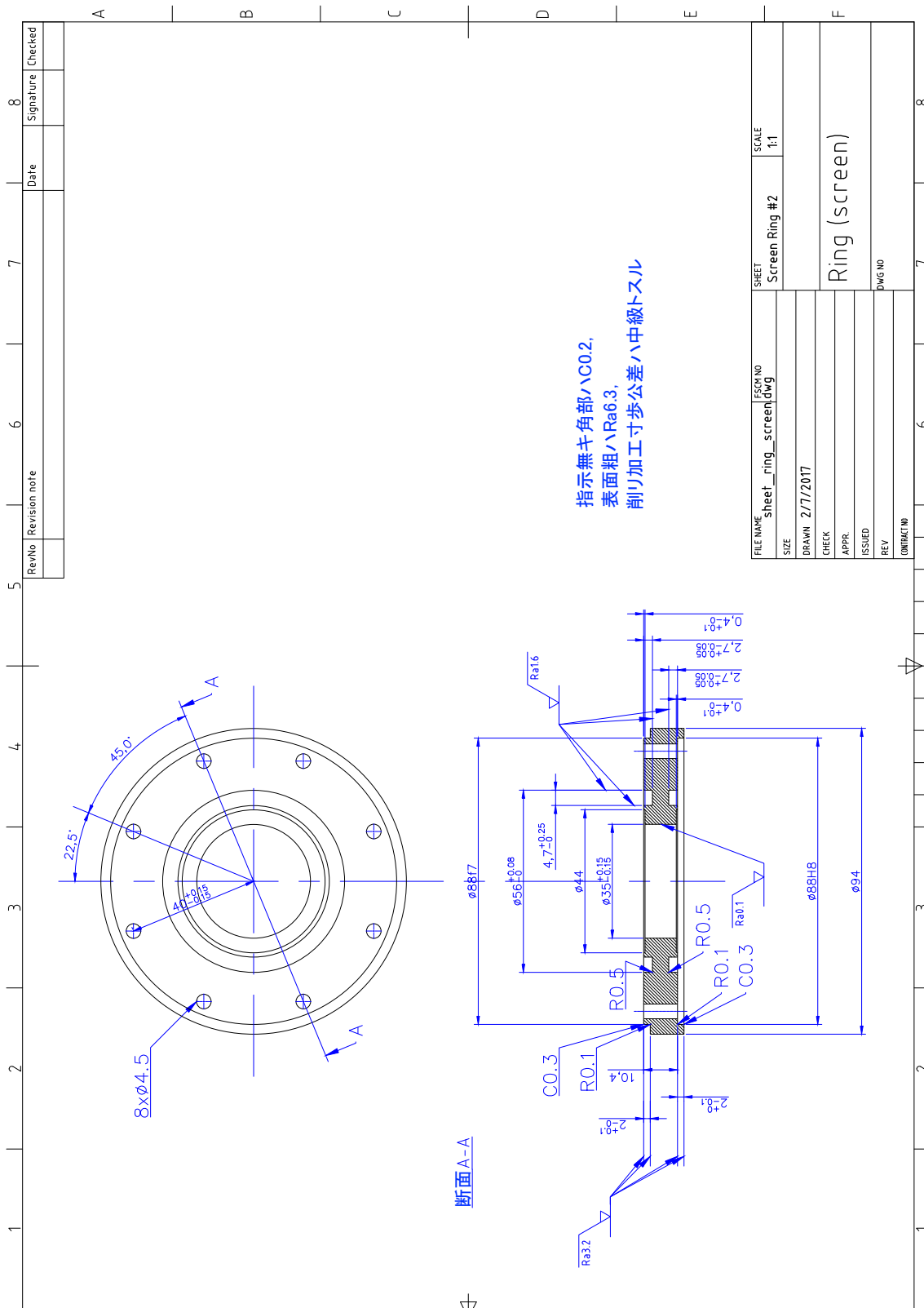


指示無キ角部ハC0.2,  
表面粗ハRa6.3,  
削リ加工寸歩公差ハ中級トスル

RevNo	Revision note	Date	Signature	Checked

FILE NAME	sheet_inner_nozzle.dwg	FSCM NO		SHEET		SCALE	1:1	
SIZE		DRAWN	2/14/2017	CHECK				
		APPR.						
		ISSUED						
		REV						
		CONTRACT NO						
							Inner Nozzle	
							DWG NO	



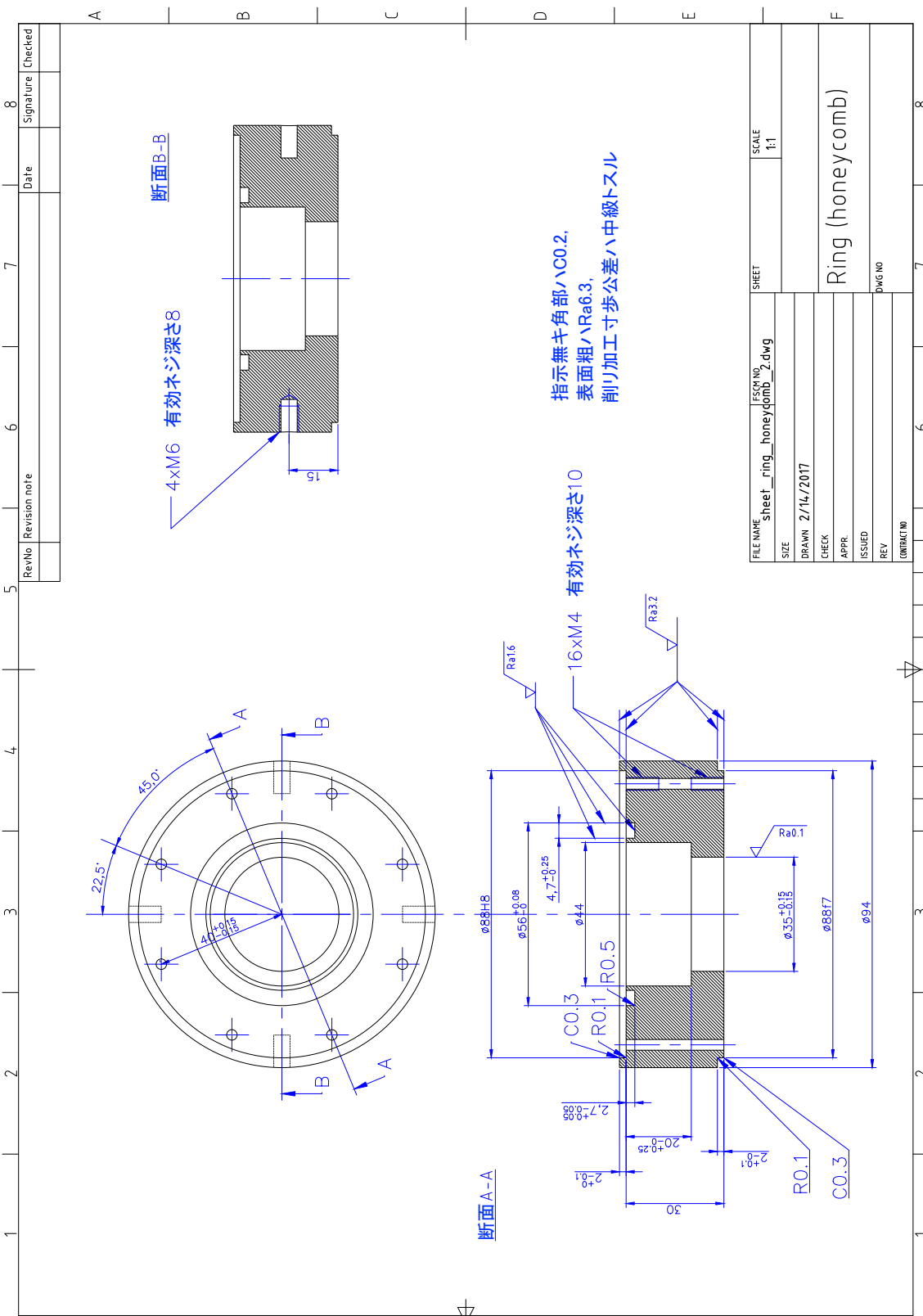


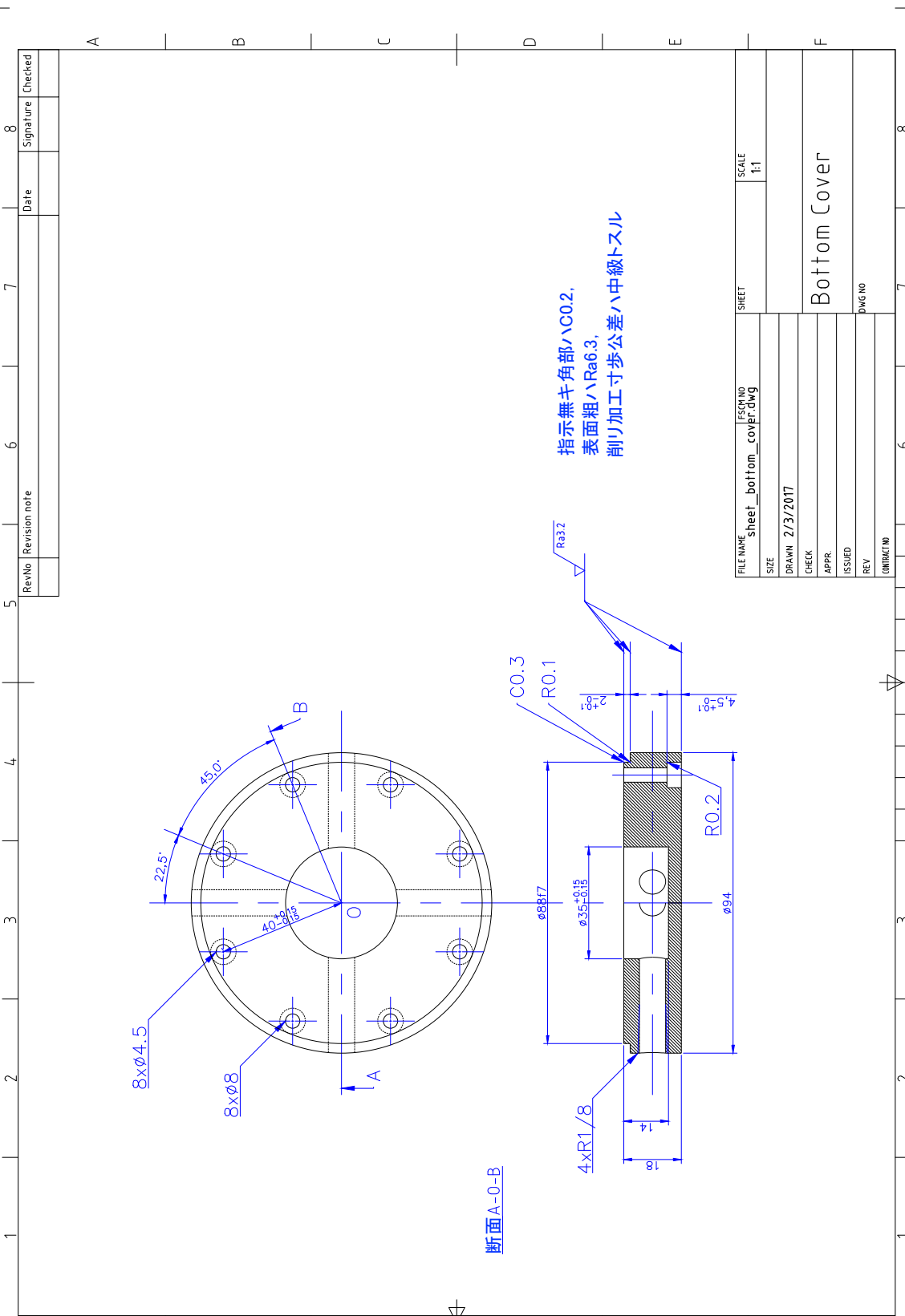
RevNo	Revision note	Date	Signature	Checked

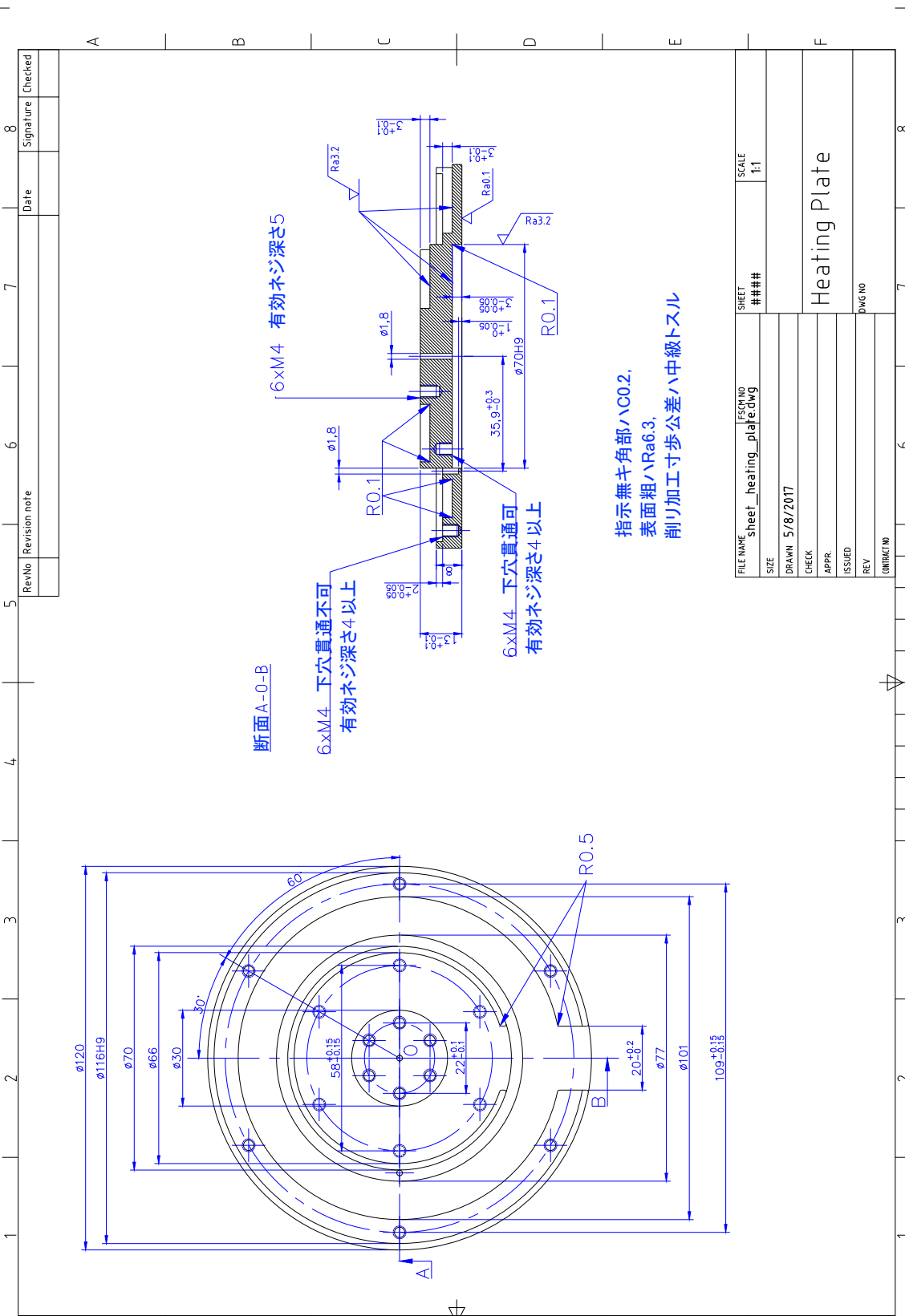
FILE NAME	sheet_ring_screen.dwg	FSM NO	Screen Ring #2	SCALE	1:1
SIZE					
DRAWN	2/7/2017				
CHECK					
APPR.					
ISSUED					
REV					
CONTRACT NO					

Ring (screen)



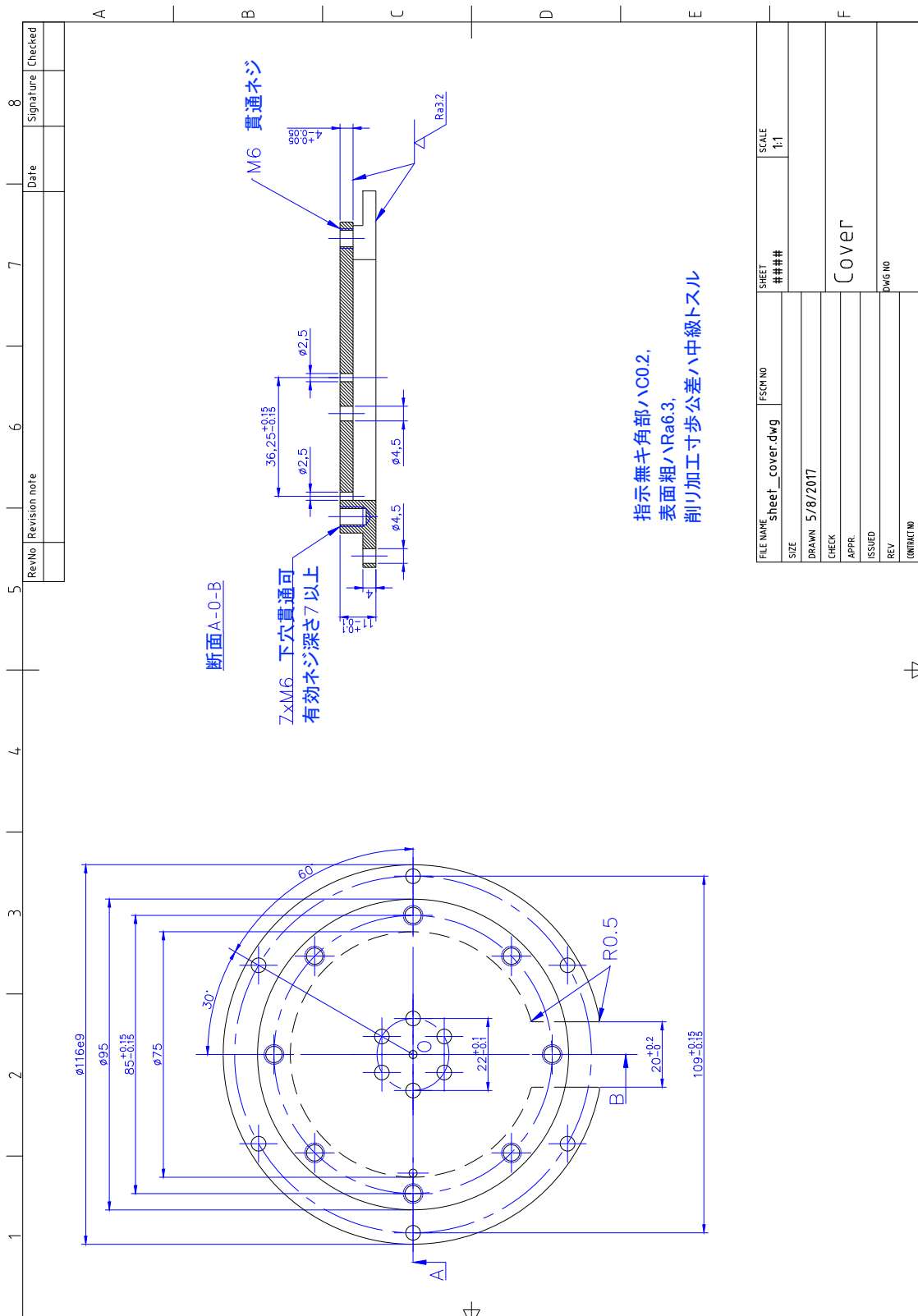


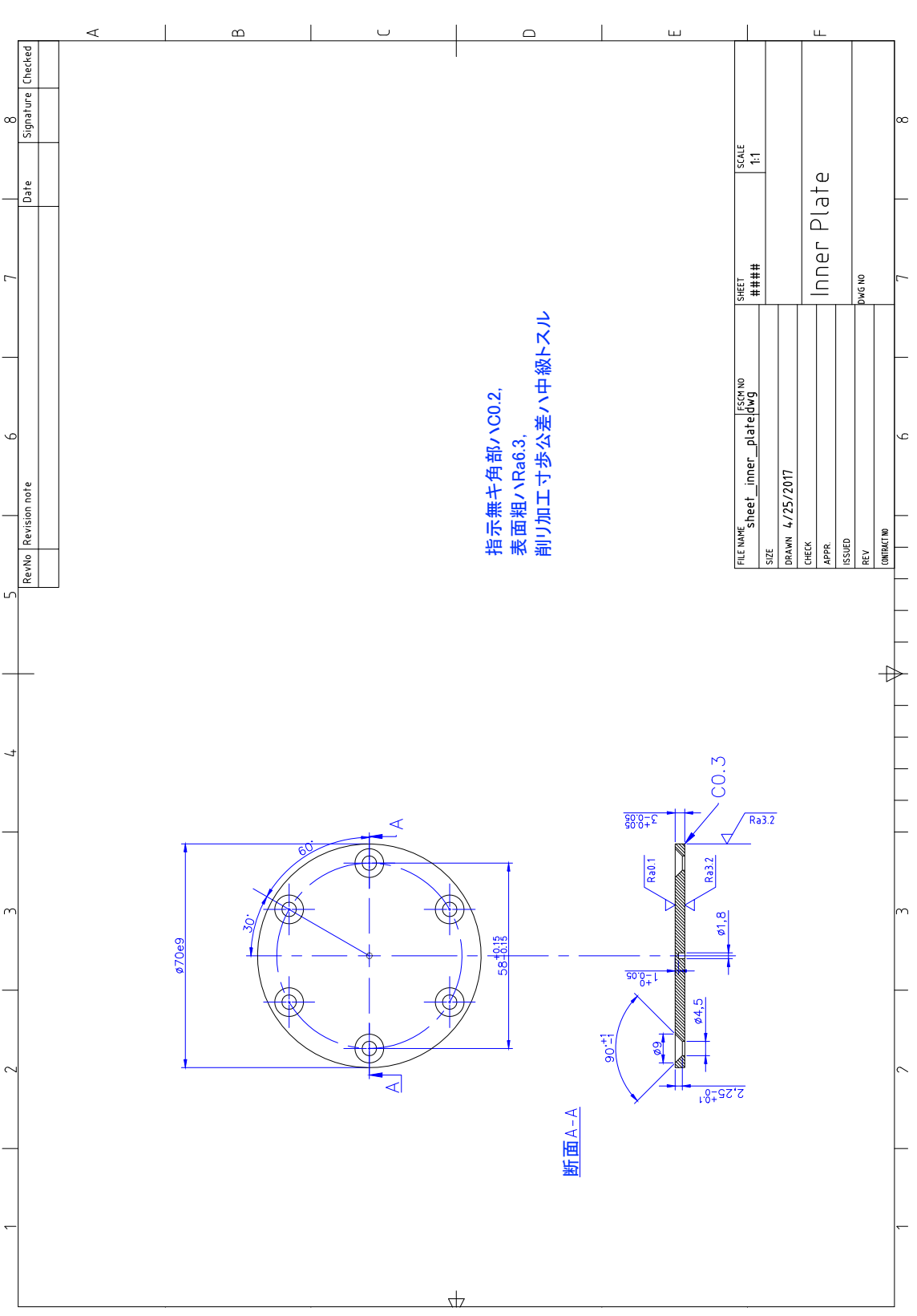




RevNo	Revision note	Date	Signature	Checked

FILE NAME	sheet_heating_plate.dwg	SHEET	###	SCALE	1:1
SIZE					
DRAWN	5/8/2017				
CHECK					
APPR.					
ISSUED					
REV					
CONTRACT NO					





指示無キ角部\C0.2,  
表面粗\Ra6.3,  
削リ加工寸歩公差ハ中級トスル

RevNo	Revision note	Date	Signature	Checked

FILE NAME	sheet_inner_plate.dwg	FSM NO		SHEET	###	SCALE	1:1
SIZE							
DRAWN	4/25/2017						
CHECK							
APPR.							
ISSUED							
REV							
CONTRACT NO							

Inner Plate

以上

1 – 119 ページ 完

博士論文

平成30年4月6日 提出

李 敏赫